

Die wirtschaftliche und technische Entwicklung der Schwefelsäure- Industrie

hauptsächlich Deutschlands

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der akademischen Doktorwürde

einer

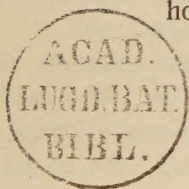
hohen staatswirtschaftlichen Fakultät

der

Universität München

vorgelegt von

Ellinor Drösser



○

Druck von Julius Klinkhardt in Leipzig

Angenommen von der staatswirtschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilian-Universität München

Referent: Herr Professor Dr. Ludwig Sinzheimer
Korreferent: Herr Geheimer Hofrat Professor Dr. Lujo
Brentano.

Anmerkung: Diese Dissertation bildet einen Teil einer Arbeit, die als Band IV der technisch-volkswirtschaftlichen Monographien, herausgegeben von Prof. Dr. Ludwig Sinzheimer, unter dem Titel: „Die technische Entwicklung der Schwefelsäurefabrikation und ihre volkswirtschaftliche Bedeutung“ erscheinen wird.

Einleitung.

a) Allgemeines über Schwefelsäure.

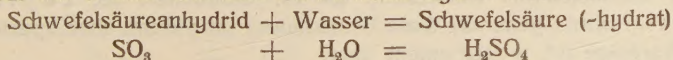
Die Schwefelsäure, die technisch und volkswirtschaftlich wichtigste Säure des Schwefels, kommt in der Natur in ungebundenem, freiem Zustande nur in so geringen Mengen und in solcher Beschaffenheit vor, daß sie für Zwecke der Gütererzeugung nie verwertet werden konnte.

Mit technischen Mitteln mußte deshalb dieser Hilfsstoff geschaffen werden, der ein zwingender, sich im Laufe der Zeiten stetig mehrender Bedarf vieler Gewerbe wurde.

Der Technik boten sich für die Schwefelsäuredarstellung zwei, je nach den Ausgangsmaterialien verschiedene Wege.

1. Die Darstellung aus Sulfaten, d. h. Verbindungen von Metallen mit Schwefelsäure. Die Eisen-, Kupfer-, Zinksulfate oder, wie sie meist bezeichnet werden, Eisen-, Kupfer-, Zinkvitriole kommen hier hauptsächlich in Betracht, da sie beim Erhitzen oder Destillieren leicht Schwefelsäure¹⁾ ausscheiden, die dann in Wasser aufgefangen werden kann. Aus dem billigen Eisenvitriol ist auch tatsächlich durch das relativ einfache Mittel der Destillation die älteste Schwefelsäure vielleicht schon im 9. Jahrhundert bereitet worden. Diese Darstellung ist dem Umfang nach trotz ihrer Einfachheit nicht zu großer industrieller Bedeutung gelangt. Da sie rauchte, sobald sie mit der Luft in

¹⁾ Genau genommen wird Schwefelsäureanhydrid (SO_3) abgeschieden, das sich mit Wasser erst zum Schwefelsäurehydrat verbindet.



Berührung kam und aus Vitriol hergestellt wurde, nannte man sie rauchendes Vitriolöl, oder auch nur Vitriolöl.

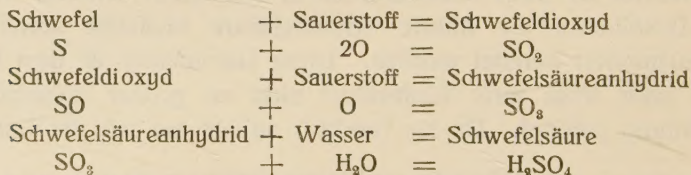
2. Die Darstellung aus Schwefel: Sie entwickelte sich langsam im Laufe vieler Jahrhunderte bei emsigem Probieren, oft unterstützt durch die Gunst des Zufalls, und beruht auf folgenden chemischen Tatsachen: Schwefel (S) verbrennt mit dem Sauerstoff (O) der Luft zu Schwefeldioxyd (SO_2) oder schwefliger Säure; dieses Schwefeldioxyd wird mit Hilfe eines Sauerstoffüberträgers durch den Sauerstoff der Luft weiter oxydiert zu Schwefeltrioxyd (SO_3) oder Schwefelsäureanhydrid und zugleich durch Hinzutritt von Wasser in Schwefelsäure (H_2SO_4) verwandelt.¹⁾ Auf dieser Tatsache gründet sich der Bleikammerprozeß, durch den noch heute die Hauptmengen produziert werden, die in den Handel kommen. Man nennt sie die Schwefelsäure des Handels oder kurz Handelssäure.²⁾

Die durch diese beiden Darstellungsweisen erhaltenen Säuren sind sich chemisch nicht völlig gleich.

Die aus den Vitriolen destillierte rauchende Säure ist eine chemische Verbindung von Schwefelsäure (H_2SO_4) und Schwefelsäureanhydrid (SO_3).

Die aus Schwefel gewonnene Schwefelsäure des Handels besteht chemisch aus wirklicher Schwefelsäure (H_2SO_4) und Wasser (H_2O). Je nach dem Wassergehalt unterscheidet man niedriger und höher konzentrierte Schwefelsäure. Bei der Fabri-

¹⁾ Mit Zuhilfenahme der chemischen Zeichen werden die Resultate der zugrundeliegenden chemischen Vorgänge übersichtlicher.



²⁾ Anfänglich wurde diese Schwefelsäure auch nach dem Lande ihrer ersten fabrikmäßigen Darstellung im 18. Jahrhundert die englische Schwefelsäure genannt; diese Bezeichnung ging dann aber speziell auf die 66grädige (cf. weiter unten) über.

kation in den Bleikammern entsteht nämlich zunächst eine wenig konzentrierte Säure, in welcher der Wassergehalt erst durch besondere Behandlung (in den Konzentrationsapparaten) verringert werden kann.

Die Schwefelsäure ist in allen Formen und vor allem in starker Konzentration sehr wassergierig; sie nimmt z. B. in offenen Gefäßen sofort von dem Wassergehalt der Luft in sich auf. Diese Eigenschaft war der Grund, weshalb es lange unmöglich war, eine Schwefelsäure herzustellen, die der Formel H_2SO_4 möglichst genau entspricht. Dieses sogenannte Monohydrat ($\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$) wurde in größerem Maßstabe zum erstenmal mit einem Verfahren gewonnen, das erst 1883 ausgearbeitet und patentiert wurde.

Die jüngste Errungenschaft der Schwefelsäuretechnik ist die fabrikmäßige Herstellung der wasserfreien Schwefelsäure, des sogenannten Schwefelsäureanhydrids, meist nur Anhydrid (SO_3)¹⁾ genannt.

Die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels gelangt in verschiedenen Konzentrationen in den Verkehr. Für Wissenschaft und Praxis ist es notwendig, die einzelnen Stärkegrade der Schwefelsäure unterscheiden zu können. In Deutschland und Frankreich wird für diesen Zweck ein altmodisches, unpraktisches Aräometer gebraucht, das von Baumé, einem Chemiker der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts, konstruiert worden ist. In England ist das rationellere von Twadell üblich. Bei Twadell beginnt die Skala bei $1^\circ \text{Tw.} = 1,00 \text{ spez. Gew.}$; einer Zunahme von $0,005 \text{ spez. Gew.}$ entspricht stets 1°Tw. , so daß

$$2^\circ \text{Tw.} = 1,005 \text{ spez. Gew.,}$$

$$3^\circ \text{Tw.} = 1,010 \text{ spez. Gew. sind.}$$

Das Baumésche Aräometer hat eine Skala, die ursprünglich für die Feststellung der Konzentrationen von Kochsalzlösungen

¹⁾ Schwefelsäure + Wasser = Schwefelsäureanhydrid
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_3$

bestimmt war. Der Nullpunkt gibt reines Wasser an; der Punkt, bis zu welchem das Instrument in einer 10%igen Kochsalzlösung einsinkt, wird als Punkt 10 bezeichnet. Der 10. Teil des Intervalls zwischen Nullpunkt und Punkt 10 gilt als 1°. Für die Grädigkeiten der Schwefelsäure ergeben sich ganz unpraktische Dezimalbrüche, z. B. wird die 1%ige Säure (Monohydrat) durch den Skalenteil 66,6 angezeigt. Die hoch konzentrierten Säuren sind mit dem Bauméschen Aräometer nicht mehr hinreichend zu unterscheiden. Trotz all dieser Mängel hat sich die Bezeichnung nach Graden Bé. (Baumé) so festgesetzt, daß sie die allgemein übliche ist. Man spricht von 50grädiger Säure oder Kammersäure, 60grädiger oder Gloversäure, 66grädiger oder englischer Schwefelsäure usw.

Daneben gelten natürlich die Bestimmungen des Säuregehalts und der Säurebeschaffenheit nach dem spezifischen Gewicht, die aber für die höchst konzentrierten Säuren wegen des geringen Gewichtsunterschiedes unzulänglich sind. An die Stelle all dieser Bestimmungsmethoden muß deshalb für die hochgrädigen Säuren (etwa von 65° Bé ab) die chemisch-analytische Untersuchung treten. Die nachfolgende tabellarische Übersicht dient dazu, über die einzelnen Arten der Schwefelsäure kurz zu orientieren. Um zugleich anzudeuten, wie verschiedenartige Produkte auch dem Handelswert nach die Bezeichnung „Schwefelsäure“ umfaßt, sind die westdeutschen Handelswerte von 1905¹⁾ eingesetzt worden.

¹⁾ Entnommen den Protokollen der 2. Sitzung des Unterausschusses (zur 90. Sitzung) „der ständigen Tarifkommission der deutschen Eisenbahnen“, 1905, S. 52. Es geht aus den Preisunterschieden hervor, wie großen Schwierigkeiten eine Statistik der Schwefelsäure begegnet, die die Produktionswerte erfassen will. Der „Durchschnittswert pro to“ der Reichsstatistik ist für genauere Vergleiche oder Feststellungen von Preis-kurven nicht ausreichend. Denn aus wieviel to 50grädiger, 60grädiger usw., Säure setzte sich die Produktionsmenge zusammen und blieben sich die in den einzelnen Jahren erzeugten Mengen bestimmter Art gleich? Dazu kommen erhebliche Preisverschiedenheiten in den einzelnen Teilen des Reiches.

Übersicht über die Arten der Schwefelsäure.

Bezeichnung	Chemische Formel	Äußere Merkmale	Spez. Gewicht	Grade Baumé	Wirklicher Gehalt an H_2SO_4	Westdeutsche Handelspreise von 1905 Mark pro 100 kg
Anhydrid	SO_3	eine aus verfilzten weißen seidenglänzenden Nadeln bestehende feste Masse				
Monohydrat	$SO_3 \cdot 1H_2O = H_2SO_4$	farblose wasserheller Flüssigkeit (bei $15^\circ C$)	1,828 bei 15° in Wasser von 4°		100%	5,25
Gebräuchlichste Konzentrationen: a) Kammer Säure b) Gloversäure c) konzentrierte oder engl. Schwefelsäure d) höchst konzentrierte Schwefelsäure	$H_2SO_4 \cdot xH_2O$	in reinem Zustande wasserhell, farblos, ölig; meist verunreinigt und durch organische Bestandteile braun gefärbt	a) 1,530 b) 1,711 c) etwa 1,84 d) etwa 1,84	ca. 50° ca. 60° ca. $65,5-66^\circ$ ca. $66,1-66,6^\circ$	62,5 78,1 92-94 94, 1-98,2	a) 2,00 b) 2,50 c) 4,25 d) (fehlt in der Quelle)
Rauchende Schwefelsäure	$xH_2SO_4 \cdot ySO_3$	an der Luft weiße Nebel von SO_3 bildend	wechselnd nach dem Gehalt an SO_3	wechselnd nach dem Gehalt an SO_3		5,5-8,00

Gewöhnl. Schwefelsäure od. Schwefelsäure des Handels

b) Die Stellung der Schwefelsäureindustrie unter den übrigen Gewerben.

Die Schwefelsäure ist ein sehr wichtiger Hilfsstoff der modernen Industrie.

Sie beansprucht zunächst das besondere Interesse der chemisch-technischen Gewerbe, für die sie dieselbe Unentbehrlichkeit besitzt, wie das Eisen für die maschinellen. Sie ist die wesentliche Vorbedingung für die Industrie der Alkalien und Säuren¹⁾ (umfassend hauptsächlich Glaubersalz oder Sulfat, Salzsäure, Leblanc-Soda, Salpetersäure, Chlorkalk usw.) als das einzige nur technisch zu beschaffende Ausgangsmaterial neben den übrigen von der Natur gebotenen (Kochsalz, Kalk, Kohle usw.). Die notwendigsten und wirksamsten Reagentien, gleichsam das „Handwerkszeug“, können somit die übrigen chemischen Gewerbe nur unter unmittelbarer und mittelbarer Benutzung der Schwefelsäure erhalten. Mit ihrer Hilfe werden ferner mehrere Elemente (z. B. Phosphor, Brom, Jod, Chlor), viele Salze (außer der schon genannten Soda, Pottasche, Silbersalze, Goldsalze), die meisten Säuren (außer Salzsäure und Salpetersäure noch Phosphorsäure, Kohlensäure, Oxalsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Stearinsäure usw.) hergestellt. Die heutige Erzeugung der Sprengstoffe, der künstlichen Dünger, der künstlichen Farben, der pharmazeutischen Präparate usw. ist ohne eine leistungsfähige Schwefelsäureindustrie undenkbar. Die vielseitige Verwendungsmöglichkeit macht die Schwefelsäure ferner zu einem wichtigen Hilfsstoff für viele nicht-chemische Gewerbe, die in irgend einer Form chemische Kräfte benutzen. Die Textilindustrie z. B. ist eine der ältesten Abnehmerinnen; sie bediente sich ihrer zum Bleichen und als Lösungsmittel der Farbstoffe Indigo und Waid. Für viele der neuentfalteten nicht-chemischen

¹⁾ Für eine eingehendere Besprechung der Bezeichnung „Industrie der Alkalien und Säuren“, die auch chemische Großindustrie oder Soda-industrie genannt wird, bietet sich hier nicht genügend Raum. Sie wird deshalb dem Anhang beigelegt.

Großgewerbe ist sie unersetzlich; bei der Herstellung des Pergamentpapiers, der Kunstwolle (Karbonisierungsprozeß), der Akkumulatorenfüllung, der Beizen usw. benötigt man ihrer Dienste. So mannigfach ist ihre Anwendung, daß eine auch nur annähernd vollständige Aufzählung ihrer Verwendungsgebiete mehrere Seiten beansprucht.¹⁾ Es ist deshalb begreiflich, wenn der Stand der Schwefelsäureindustrie eines Landes vielfach als „Gradmesser“ für die allgemeine industrielle Entwicklung bezeichnet worden ist. Die Tabellen auf S. 7 und 8, welche die Produktionsmengen der Haupterzeugungsländer angeben, bestätigen, daß der Industrialisierung eines Landes stets das Aufkommen einer Schwefelsäureindustrie folgt, und daß mit der Zunahme der gewerblichen Entwicklung auch die Schwefeläureproduktion wächst.

Die Schwefelsäureproduktion der Haupterzeugungsländer.²⁾

Länder	1867 to	1878 to	1900 to
England	155 000	600 000	1 000 000
Frankreich	125 000	200 000	500 000
Deutschland (resp. Zollverein) .	75 000	112 000	950 000
Vereinigte Staaten	5 000		900 000
Österreich-Ungarn	15 000	45 000	200 000
Italien			200 000
Belgien	20 000	30 000	165 000
Rußland			125 000
Japan			50 000

¹⁾ Eine Aufzählung der wichtigsten Verwendungsarten bringt der Anhang. Es ist die Zusammenstellung von Jurisch, in seinem Handbuch der Schwefelsäureindustrie, Stuttg. 1893, S. 330—332. Das Buch ist 1893 erschienen und die Anwendungen werden sich noch vermehrt haben. Da indes Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, 3. Auflage 1903, I., S. 1074 keine neuen Verwendungsgebiete hinzufügt, werden die etwa hinzugekommenen kaum eine wesentliche Erweiterung bedeuten.

²⁾ Die Zahlen für 1867 sind aus Wagner, die chemische Fabrikindustrie, Leipzig 1869, S. 558, genommen; sie beziehen sich wohl auf

Das Anwachsen der deutschen Schwefelsäureproduktion veranschaulichen folgende Zahlen:

Zollverein:	1855 ¹⁾	kann	25 000 to	(wohl)	Säure	von	60°
"	1865 ¹⁾	"	72 000	"	"	"	"
Deutschland:	1878 ²⁾	"	143 360	"	"	"	"
"	1882 ³⁾	"	358 149	"	"	"	"
"	1890 ³⁾	"	627 392	"	"	"	"
"	1898 ³⁾	"	845 582	"	"	"	"
"	1904 ³⁾	"	1 300 000	"	"	"	"

Es werden also heute im Gebiet des Deutschen Reiches das 52fache der Menge, die vor 50 Jahren erzeugt wurde, hergestellt.

Die Schwefelsäureindustrie ist eine der sehr wenigen chemischen Gewerbe, deren Anfänge bis ins Mittelalter zurückreichen. Schon die Alchimisten, die mit der chemischen Behandlung der Naturkörper den Anfang machen, benutzten Schwefelsäure zu Präparaten und stellten mit ihr allmählich auch noch die wichtige Salzsäure und Salpetersäure her. In den Apotheken fand sie die gleiche Verwendung; hier hatte sie sogar als Medikament einen Selbstzweck. Die Darstellung war weit in die Neuzeit hinein handwerkähnlich.

Erst nach Mitte des 18. Jahrhunderts entwickelt sich in der Herstellungsweise der Schwefelsäure ein Großbetrieb, um dem

Säure von 60° Bé.; für 1878 und 1900 dienen die Angaben aus den Vorlesungen des Herrn Professor Gustav Schultz, München, als Unterlage. Sie sind approximativ und beziehen sich auf sogenanntes Monohydrat, d. h. 100%ige Säure; vgl. auch Ost, Chem. Tech., 6. Aufl. 1907, S. 50.

¹⁾ Nach Wagner, Chem. Fabrikindustrie, S. 558.

²⁾ Die Produktionsziffer für 1878 erscheint in dieser Tabelle größer als in der vorangehenden, weil die Mengen aus „Monohydrat“ auf 60grädige Säure umgerechnet wurden.

³⁾ Für 1882, 1890, 1898 finden sich die Angaben, von Robert Hasenclever herrührend, in den Jahrgängen 1884, S. 78; 1892, S. 71; 1899, S. 25 der Zeitschrift Chemische Industrie für 1904 in derselben Zeitschrift 1905, S. 52 von Max Hasenclever.

plötzlich anschwellenden Bedarf der Textilindustrie zu genügen. Die erste chemische Industrie, die zu einer fabrikmäßigen Darstellung ihres Produktes übergeht, und zwar in Anlehnung an die Entwicklung einer Industrie vornehmlich mechanischen Charakters! Die Erfahrungstatsache der Veränderung und Verbesserung der Technik durch Absatzerweiterung wurde auch hier zur Wahrheit. Das Aufkommen der Maschinen in England und Frankreich und die bald darauf folgende Vervollkommnung und Umbildung der Apparate¹⁾ zur Erzeugung von Schwefelsäure steht in unmittelbarem Zusammenhang. Die anfangs des 19. Jahrhunderts sich ausbreitende Leblancsodaindustrie, die ja von Schwefelsäure und Kochsalz ausgeht, fand bereits die fabrikmäßige Darstellung der Schwefelsäure vor.

Die Schwefelsäuregroßindustrie gelangt, entsprechend dem Gang der wirtschaftlichen Entwicklung, zunächst in England und Frankreich zur Entfaltung. Notwendig mußten auch in Deutschland, als um die Mitte des Jahrhunderts seine Industrialisierung beginnt und es sich in steigendem Maße am Weltmarkt beteiligt, um dieselbe Zeit die Anfänge einer nennenswerten deutschen Schwefelsäuregroßindustrie hervortreten. Für die deutsche Volkswirtschaft hat diese ihre hervorragende Bedeutung als Grundlage der chemischen Industrie²⁾, für deren Entwicklung sie die Voraussetzung gewesen ist. In Anbetracht dieser fast alleinstehenden, jahrhundertelangen allmählichen Entwicklung einer chemischen Industrie von der hauswerkmäßigen zur großfabrikatorischen Produktion wird es von Interesse sein, mit der Darlegung der ältesten Herstellungsweisen zu beginnen.

¹⁾ Hier wie im folgenden wird der Ausdruck „Apparat“ im Gegensatz zu „Maschine“ angewandt. Ein Versuch, den Unterschied zu präzisieren, findet sich auf S. 97 ff. dieser Arbeit.

²⁾ Die deutsche chemische Industrie produzierte, nach den Erhebungen des Reichsamts des Innern, 1897, 83112970 dz im Werte von 947902570 Mk.; im deutschen Export nimmt sie mit ihren Produkten die vierte Stelle ein. Etwa $\frac{4}{5}$ der deutschen Produktion an Farben wird exportiert.

Selbstzweck ist die Schwefelsäure eigentlich nur in ihrer medizinischen Verwendung; aber diese Mengen sind gegenüber der Gesamtproduktion zu gering, um hier in Frage zu kommen. Für die wirtschaftliche Betrachtung ist Schwefelsäure ein chemisches Zwischenprodukt, das meist in großen Mengen zu anderen Produktionen verwandt wird. Sie wird hauptsächlich in großen chemischen Fabriken hergestellt, um zum größten Teile sofort weiter verarbeitet zu werden; in diesem Falle sind die Hauptproduzenten zugleich die Hauptkonsumenten. Eine beträchtliche Menge Schwefelsäure wird als Nebenprodukt von Hüttenwerken hergestellt und von ihnen verkauft. — So ist die Schwefelsäurefabrikation, von verschwindenden Ausnahmen abgesehen, stets in größere Unternehmen eingegliedert.

Erster Abschnitt.

Die älteren Darstellungsweisen der Schwefelsäure bis zum 19. Jahrhundert.

Kapitel I.

Die haus- und handwerkähnliche Darstellung der Schwefelsäure bei den Alchimisten des Mittelalters und den Apothekern der neuen Zeit.

Die praktisch-chemische Beschäftigung mit den Naturkörpern wurde im frühen Mittelalter von den Alchimisten, meist Klerikern, und zwar besonders in Deutschland gepflegt. Das Hauptproblem der Alchimie ist die Metallverwandlung. Ihre Jünger unterwerfen jeden ihnen geeignet oder merkwürdig erscheinenden Körper den verschiedenen Destillationen, Kalzinationen und anderen „Handgriffen“ und erweiterten so die Zahl der damals bekannten Stoffe um eine beträchtliche Anzahl neuer oder neu hergestellter Präparate; unter ihnen waren die Mineralsäuren. Einer besonderen Aufmerksamkeit erfreute sich die Schwefelsäure, weil in ihr das „mercurius“ oder „sulphur philosophorum“ vermutet wurde, das den Schlüssel zur Darstellung der „materia prima“ abgeben sollte; außerdem gewinnt sie als Metalllösungsmittel an Bedeutung.

Die Alchimie des 14. Jahrhunderts kennt bereits die Darstellung durch Destillation des Vitriolsteins und auch die auf Verbrennung des Schwefels beruhende.

Den Bedarf für ihre praktisch-phantastischen Zwecke stellten die Alchimisten selbst in ihren Werkstätten her. Der Verkauf von Erzeugnissen wird, wenn überhaupt vorhanden, in frühen Zeiten kaum nennenswert gewesen sein; die Laienmitwelt hätte keine Verwendung für die verschiedenen Präparate gehabt.

Seit Beginn des 16. Jahrhunderts tritt eine Wandlung in dieser hauswerkähnlichen Produktion ein. Durch die enge Verknüpfung von Medizin und Chemie, die das Wirken des Paracelsus (1493—1551) nach sich zog, erhielten die Präparate der Alchimisten eine praktische Bedeutung in den Apotheken. Die Beschäftigung mit diesen Stoffen gelangt aus den Händen der mittelalterlichen Laboranten in die von Männern, die in ihrem mehr nüchternen Streben nach klar erkannten Zielen den Charakter von Gelehrten hatten. Die Ärzte verordneten die Anwendung, die Apotheker verfertigten die Mittel; man hielt auf eine strenge Scheidung beider Stände. Die Buchdruckerkunst kam der Ausbreitung der neuen Gelehrtenwelt zustatten, so daß diese bald das Gemeingut der zünftlerisch organisierten Apotheker wurde.

Der Schwefelsäure wird infolge der vielen schon damals bekannten Verwendungen zur Herstellung von Präparaten aller Art eine besondere Beachtung geschenkt, die sie aus der Reihe der anderen Präparate heraushebt. Die Apotheker arbeiten mit ihren Gehilfen auf Bestellung und für den Verkauf. Die Darstellung der Schwefelsäure wird zu einer handwerkähnlichen, ohne daß die von den Alchimisten übernommene Technik sich dabei wesentlich geändert hätte. Eine Beschreibung des Verfahrens, wie es im 16. Jahrhundert und dank des konservierenden Einflusses der Zunft wohl noch viel länger gebräuchlich war, hat sich in den Schriften erhalten, die bis vor kurzem dem Basilius Valentinus, einem geistlichen Alchimisten des beginnenden 16. Jahrhunderts zugeschrieben wurden.

Die Destillation des Vitriols beschreibt er in der „Offenbarung der verborgenen Handgriffe“ folgendermaßen¹⁾:

„Nimm einen Teil Kieselsäure und zwei Teile kalzinierten Vitriol, reibe es zusammen, tue es in einen Waldenburger irdnen Krug, welcher die Geister wohl hält und nicht durchdringen läßt, oder in eine beschlagene gläserne Retorte, lege

¹⁾ Aus Kopp, Geschichte der Chemie, III, S. 303 ff.

eine große Vorlage dafür, laß das Feuer gemachsam angehen, wohl verlutiert, erstlich einen ganzen Tag und Nacht und wieder einen Tag und Nacht. So werden rötlich graue Spiritus kommen und nach großer Vermehrung des Feuers etliche rote Tropfen mitunter, so halte das Feuer so lange mit Gewalt, bis die Spiritus und rote Tropfen alle herübergestiegen sind; wenn das geschehen, so tue das Übergestiegene in einen Glaskolben, setze es wohlvermacht in ein balneum Mariae, und rektifizier es gar gelinde, so geht das Phlegma davon und bleibt ein schwarzrot Vitriolöl am Boden.“

Wie die Säure durch Verbrennen von Schwefel und Salpeter bereitet wird, erzählt Basilius im „Triumphwagen des Antimon“. Ein gleiches Quantum Schwefel und Salpeter wird in feuchter Luft unter einer Glasglocke verbrannt.

Man sieht also eine Laboratoriumstechnik vor sich, die mit den primitiven Hilfsmitteln einer Glasretorte oder Glasglocke arbeitet und sich allein auf Erfahrung stützt, ohne daß eine rationelle Berechnung möglich wäre. Naturgemäß war die Folge solcher Arbeiten eine geringe Ausnutzung des Rohmaterials und ein kümmerliches und schwankendes Ausbringen. Das Anlagekapital — bestehend aus leicht zerbrechlichen Glasretorten usw. — erforderte eine fortgesetzte persönliche Überwachung, sollte es gut ausgenutzt werden.

Die chemische Seite der handwerkähnlich-primitiven Darstellung der Schwefelsäure wurde im Laufe der Jahrhunderte noch verbessert gemäß dem wissenschaftlichen Interesse, das diesem Stoffe von den Gelehrten unausgesetzt entgegengebracht wurde, und dem praktischen Interesse, das sich immer mehr ausbreitete. — Es sei nur erinnert an die steigende Verwendung zur Herstellung von Salzsäure und Salpetersäure und an die Verwendung aller drei Säuren zu metallurgischen Zwecken. — An diesen Vervollkommnungen sind deutsche und französische Gelehrte beteiligt und bereiten die Entwicklung vor, welche die engen Grenzen des Handwerks überschreiten sollten.

Kapitel II.

Der Übergang zur Technik des Großbetriebs unter dem Einfluß der großindustriellen Entwicklung der Textilindustrie (bis etwa 1810).

Der Umschwung konnte nur dadurch erfolgen, daß sich ein Großbedarf an Schwefelsäure bei einer Großindustrie einstellte, ein Bedarf, der nicht mehr in der Glasretorte hergestellt werden konnte, — Voraussetzungen, die um die Mitte des 18. Jahrhunderts zuerst für England, später aber auch für Frankreich zutrafen. Beide Länder standen bereits im Beginn der großindustriellen Epoche, die mit dem Anwachsen der Textilindustrien einsetzte. Großbritannien hatte eine Woll-, Baumwoll- und Leinenindustrie, lokalisiert um York, Manchester, Glasgow; Frankreich eine bedeutende Seiden- und Baumwollindustrie vor allem um Lyon, Marseille und Rouen.

Grade diese Industrien waren es, die in den Zweigen der Bleicherei und Färberei (zur Schnellbleiche und zur Türkischrot- und Indigoblau-Färberei) einer reichlichen Versorgung mit Schwefelsäure bedurften.

In England ist das Manufaktur- und Fabrikwesen weiter vorgeschritten; aber es besteht Mangel an Kenntnissen der Chemie. Umgekehrt hatte in Frankreich bei geringerer großindustrieller Entwicklung die „Chemische Kunst“ angesehene Vertreter, die auch den praktischen Dingen ihr Interesse zuwandten. An der Weiterbildung der Schwefelsäuretechnik ist denn auch Frankreich hauptsächlich durch anregende Gedankenarbeit beteiligt, und England macht diese Gedanken sich zunutze und fördert die mehr praktisch-technische Seite des Verfahrens.

In England bestanden bereits Anfang des 18. Jahrhunderts Vitriolölbrennereien, in denen Schwefelsäure durch Destillation des Vitriols fabriziert wurde. Das andere Verfahren der Darstellung der Schwefelsäure durch Verbrennen von Schwefel usw. war noch unbekannt.

Wie so manchen gewerblichen Fortschritt verdankt England auch diesen der religiösen Intoleranz anderer Nationen. Lemery und Lefèvre flüchteten vor den Verfolgungen Ludwigs XIV. nach England. Sie brachten die Kenntnis der Schwefelsäurebereitung aus Schwefel verbessert durch eine wichtige Neuentdeckung mit, nämlich durch die Einführung des Salpeters bei der Schwefelverbrennung, die seit Basilius Valentinus wieder in Vergessenheit geraten war.

Ein Apotheker, Dr. Ward, legte für dieses Verfahren 1740 eine „Fabrik“ in Richmond bei London an, um den mannigfachen Bedarf der Hauptstadt entgegen zu kommen. In Glasballons, die etwas Wasser enthielten, wurde ein Gemisch von 8 Teilen Schwefel und 1 Teil Salpeter eingeführt und verbrannt. Die Operation wurde mehrere Male wiederholt, dann wurde die jetzt saure Flüssigkeit des Glasballons in Retorten weiter konzentriert.

Das fabrikmäßige dieser Herstellung lag in der Größe der Glasballons, die 300 l¹⁾ faßten, und in der Anordnung einer ganzen Anzahl dieser Ballons in 2 Reihen. So wurde durch Arbeitsvereinigung an Feuerung, Arbeitskraft und Aufsicht gespart, ohne daß der Prozeß in Teilarbeiten zerlegt wurde.

Das Ergebnis war eine Säure, die für etwa 4,50 Mk. pro 1 kg verkauft werden konnte, während früher etwa 80 Mk. für 1 kg gezahlt wurden²⁾ für die aus Vitriol abdestillierte Säure.

Dies entschied über die Rolle, die den beiden Darstellungsweisen der Schwefelsäure in Zukunft zuerteilt wurde. Die Fabrikation der Schwefelsäure im Großen knüpft von vornherein an die Darstellung aus der Schwefelverbrennung an; das andere Verfahren tritt, wo es sich bereits in größerem Umfange verbreitet hatte, in den Hintergrund, oder wird vollkommen verdrängt.

Die zerbrechlichen Apparate des Dr. Ward waren für eine

¹⁾ Cf. Lunge, 3. Aufl., S. 5.

²⁾ Jurisch, S. 3.

Fabrikation im Großen, die doch schon mit Arbeitern betrieben werden mußte, recht wenig zweckmäßig. Als Dr. Roebuck 1746 eine Schwefelsäurefabrik in Birmingham, dem Zentrum der Baumwollspinnerei, anlegte, verwandelte er die Glasballons in kleine Bleikammern von 6 Fuß im Quadrat Grundfläche. Dies waren die ersten Bleikammern. Der Fortschritt fand wieder seinen Ausdruck in einem Herabgehen der Preise: 1 kg Schwefelsäure kostete jetzt 0,32 Mk.¹⁾ 1849 folgte eine zweite derartige Anlage in Prestonpans, unweit Edinburgh, wo Leinenindustrie bestand und auch schon seit längerer Zeit eine Art chemische Industrie im Anschluß an dort vorhandene Salz- und Vitriolager sich angesiedelt hatten. Die Zahl der Schwefelsäurefabriken mehrte sich verhältnismäßig rasch, als infolge der sinkenden Preise der Verbrauch von Schwefelsäure stieg und ihre Anwendung eine vielseitigere wurde; dazu kamen wichtige technologische Neuerungen, wie z. B. die Verbesserung der Bleichmittel durch Eau de Javelle und Bleichpulver oder die Schnellgerberei.

Die Einführung der Kammern aus dem kostspieligen Blei verlangte ein bedeutend größeres Anlagekapital. Diese Vorbedingung war in Großbritannien, das bereits über ein ausgedehntes Bankwesen verfügte, gegeben. Der Mehraufwand an Anlagekapital wurde reichlich aufgewogen durch geringeres Betriebskapital, nämlich ein Minderaufwand an Reparaturen- und Erhaltungskosten, und durch vermehrte Produktion und — bei geringeren Preisen — vermehrten Absatz.

Die Technik blieb im großen und ganzen in England die gleiche bis zum 18. Jahrhundert; die einzelnen Fabriken wichen dagegen in Umfang, Größe, technischen Einrichtungen und Arbeitsweise ziemlich voneinander ab.

Z. B. wurden in einer Fabrik in Ratcliff bei Manchester (1799) in 6 Kammern von ca. 40 cbm Inhalt wöchentlich 628 kg Schwefel mit 90 kg Salpeter verbrannt und damit 815 kg starke Säure erzielt.

¹⁾ Jurisch, S. 3.

Das Ausbringen¹⁾ war also 130% des Schwefels bei einem Salpeterverbrauch²⁾ von 14,28%. In Prestonpans (1800) hatte man ein Ausbringen an Säure von nur 111% des Schwefels bei 13% Salpeterverbrauch.

Es war ein umhertastendes Suchen nach möglicher Rentabilität, das keinerlei wissenschaftlich methodische Anhaltspunkte hatte. So erklären sich zum Teil die beträchtlichen Differenzen der Herstellungskosten.

1797 in Glasgow Selbstkosten 640 Mk. pro ca. 1000 kg
Verkaufspreis 1080 Mk.³⁾

1799 in Manchester Selbstkosten 430 Mk. pro ca. 1000 kg
(ohne Kapitalzins).³⁾

Das englische Bleikammerv Verfahren wurde 1769 von einem englischen Spinner namens Holker in Rouen eingeführt, das mit seinen bedeutenden Färbereien einen guten Absatz versprach. Der Rat gelehrter Männer, der in Rouen gern gehört wurde, brachte es im Laufe der Zeit zu großen Verbesserungen. 1874 schlug de la Folie die Einleitung von Wasserdampf bei der Verbrennung von Schwefel vor; von 1793 ab wurde auf den Hinweis von Clément und Désormes der Kammer ein kontinuierlicher Luftstrom zugeführt. Diese Änderung wurde getroffen auf Grund der von den beiden Forschern gefundenen Tatsache, daß der Sauerstoff der Luft das Schwefeldioxyd weiter oxydiert, während die Salpeterdämpfe dabei die Rolle von Sauerstoffüberträgern spielen. Diese Arbeiten geben im wesentlichen dem Bleikammerprozeß die chemische Grundlage und beweisen schon eine ganz moderne Auffassung. Der wichtige Schritt zu der modernen Fabrikationsweise ließ trotzdem noch bis etwa 1810 auf sich warten. Bisher hatte man noch immer den periodischen Betrieb der mehrmals wiederholten Einführung und Ver-

¹⁾ Ausbringen = Ausbeute.

²⁾ Man bestimmt den Salpeterverbrauch gewöhnlich in Prozenten des verwandten Schwefels.

³⁾ Cf. Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, 3. Aufl., I, S. 5 und 6.

brennung des Schwefel-Salpeter-Gemisches innerhalb des Apparates zur Schwefelsäureerzeugung. 1810 wird er in Rouen bei Chaptal, Darcet & Cie, wie man sagt, durch den Enkel jenes Spinners Holker, in einen kontinuierlichen verwandelt, indem die Erzeugung der schwefligen und salpetrigen Dämpfe außerhalb der Kammern vorgenommen und das Gasgemenge dann in die Bleikammer geleitet wurde.

Aus der Feder Chaptals, des Handelsministers Napoleons I., haben wir eine anschauliche Beschreibung der Schwefelsäurefabrikation, wie sie damals der Höhe der Technik entsprach. Gemäß der Förderung, die die Schwefelsäuretechnik in Chaptals Fabrik gefunden, ist sie hier, etwas gekürzt wiedergegeben¹⁾:

„In der Art, die Mischung des Schwefels zu brennen, finden auch Verschiedenheiten in verschiedenen Werkstätten statt; in einigen entzündet man die Mischung von außen und bringt sie, sobald sie in Brand ist, mittelst eines Wagens hinein, in dem die Gefäße stehen, in denen sie enthalten ist; in anderen brennt man im Innern der Kammern selbst, in deren Boden ein Raum ausgespart wird, um darauf den Herd zu errichten. Ich habe es zuerst so gemacht; aber ich bin dann darauf gekommen, Öfen außerhalb der Kammern zu errichten, durch welche mittelst über denselben angebrachter Rauchfänge der Dampf in das Innere geleitet wird.“

„Man gibt den Bleikammern gewöhnlich die Gestalt eines länglichen Vierecks, das mit einem auf beiden Seiten abhängigen Dach bedeckt ist. Die Größe wird abwechselnd nach dem Zweck des Fabrikanten bestimmt und zuweilen auch durch den Raum, in dem man sie errichten will. Im allgemeinen scheinen mir Zimmer von 20 oder 25 Fuß an jeder Seite lang und 15 Fuß hoch noch die zweckmäßigsten zu deren Anlage.“

„Da diese Kammern dem ausgesetzt sind, die Dämpfe

¹⁾ Chaptal, Die Chemie in ihrer Anwendung auf Künste und Handwerk, übersetzt von Fr. Hermstädt, Berlin 1808, 3. Teil, S. 15ff.

oder die Flüssigkeiten, welche sie enthalten, zu verlieren oder verdunsten zu lassen, so muß man sie dergestalt isolieren, daß man ihnen von allen Seiten, von oben und von unten beikommen könne, und sie daher in einem großen Gebäude auf steinernen Würfeln 5 oder 6 Fuß vom Boden, der Mauer und dem Fache entfernt, errichten; ferner müssen alle gelöteten Stellen von außen sichtbar sein, um sie desto leichter reparieren zu können, und das Zimmerwerk endlich muß Festigkeit genug haben, um von dem beständigen Druck der Bleiplatten nicht niedergebogen zu werden. Man befestigt die dünnen Bleitafeln an der inneren Fläche des Zimmerwerks, indem man kleine Haken von dem nämlichen Metall daran lötet, die man mittels eiserner Nägel an den Seitenpfosten des Zimmerwerks anbringt.“

„Um die Kondensation der Dämpfe zu erleichtern, hat man den Gebrauch angenommen, eine Wasserschicht auf den Boden der Kammern zu gießen, in einigen Fabriken begnügt man sich auch damit, von Zeit zu Zeit mit solchem vermittelt einer Pumpe die Wände zu netzen.“ —

In den Kammern findet nun die Schwefelsäurebildung statt; sie sammelt sich auf dem Kammerboden.

„Wenn der Dampf, welcher aus der geöffneten Tür zieht, weiß ist, so ist dies ein sicheres Zeichen, der nicht vollständig geschehenen Kondensation¹⁾, man muß vorsichtigerweise die Tür wieder verschließen, denn selbst ohne Rücksicht darauf, daß das Herausziehen der Dämpfe ein Verlust sein würde, so könnten sie auch den Nachbarn lästig werden, und die Pflanzen in der umliegenden Gegend verbrennen.“

¹⁾ Chaptal verlangt offenbar eine Gelbrotfärbung von Salpeterdämpfen bei den Endgasen, die heute als unökonomisch möglichst vermieden wird. — Allerdings ist der Salpeterdampfüberschuß in den Endgasen ein Zeichen der vollständigen Überführung des Schwefeldioxyds in Schwefelsäure, bedeutet aber einen Verlust an den sehr kostspieligen Salpetergasen. Bei der damals wissenschaftlich noch undurchgebildeten Technik war ein anderes Kontrollmittel nicht gegeben.

„Um die Kondensation¹⁾ der Schwefelsäure zu bewirken, bedient man sich gewöhnlich gläserner Retorten im Sandbade; aber ich habe eine Methode angenommen, die mir schneller zum Zwecke zu führen und ökonomischer zu sein schien. Ich bringe nämlich das Wasser aus den Kammern in großen Bleikesseln bis auf 60°, und beendige dann die Kondensation in steinernen Retorten.“

„Sind alle Operationen mit Sachkenntnis geschehen, so erhält man an konzentrierter Säure wenigstens das Doppelte des Gewichts von dem gebrannten Schwefel.“²⁾

Das war das Bleikammerv Verfahren zu Beginn des 19. Jahrhunderts. Die Schwefelfabrikation war jetzt zerlegt in drei Teile, die aber eng zusammenhängen:

1. die Erzeugung des Gasgemisches in besonderen Öfen,
2. die Erzeugung der Schwefelsäure in den Bleikammern,
3. die Konzentration der Säure in den Schalen u. dgl.

Die Glasretorte des Basilius Valentinus und des Glasballons bei Ward hatten allen drei Zwecken vereint gedient.

Die Unsicherheit in der Arbeitsmethode und der Verwendung des Materials bleibt im großen und ganzen dieselbe. Der Erfolg wird hauptsächlich durch lange Erfahrung verbürgt; die Betriebskontrolle ist entsprechend durch äußere Merkmale bestimmt. Auch Chaptal macht so ungenaue Angaben³⁾ wie: „Das Salpeter-Schwefelgemisch müsse zu $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ aus Salpeter bestehen; seiner „Erfahrung“ nach sei es am besten $\frac{1}{7}$ — $\frac{1}{8}$ zu verwenden.“ Und das bei einem so kostspieligen Material wie Salpeter!

Trotzdem arbeiteten die neuen Apparate aber ökonomischer und, was ein großer Vorzug war, hygienischer. Demachy schreibt vom Verfahren der älteren Technik: „Der bei jeder Einbringung

¹⁾ Kondensation hier = Konzentration.

²⁾ Also ein Ausbringen von nicht ganz etwa 200% in 60—66grädiger Säure.

³⁾ A. a. O. S. 23.

des Gemisches herausstoßende Schwefeldampf ist den Arbeitern sehr schädlich; die Menge desselben verdirbt ihre Lungen.“¹⁾ Das war doch jetzt durch den kontinuierlichen Betrieb sehr vermindert worden.

Beachtenswert ist die Bemerkung Chaptals, daß die möglichst vollständige Überführung der Dämpfe in Säure sowohl im Interesse des Fabrikanten als auch der Anwohner liegt.

Es bedarf kaum besonderer Hervorhebung, daß sich nicht alle Schwefelsäurefabriken auf gleicher technischer Stufe befanden und daß sich daneben in Frankreich und England die Darstellung in Glasgefäßen in kleineren Betrieben oder Laboratorien erhielt.

Währenddessen behielt in Deutschland die Glasretorte ihre Herrschaft in den Apotheken. Zwar schrieb der Arzt Hahnemann 1784 mit Bezug auf die chemischen Gewerbe²⁾: „Es gehören freilich die Handlungsvorteile der Holländer und der Reichtum der Engländer dazu, um es ihnen in einigen Arbeiten gleichzutun; aber ihnen beizukommen vermag der Kopf und die Unermüdlichkeit des Deutschen; Frankreich hat von allen diesen Vorteilen etwas und steht wohl, wenigstens bis jetzt, in der Mitte.“ Aber was half dem Deutschen in diesem Fall der „gute Kopf“ und der emsige Fleiß! Eine großgewerbliche Schwefelsäureindustrie hätte jeglicher wirtschaftlichen Basis entbehrt.

Indessen gehen hier und da schon einzelne Apotheken dazu über, sich speziell der Herstellung bestimmter Präparate zuzuwenden und sich darin Vorräte anzulegen, also mehr oder weniger auf Lager zu arbeiten. Der daraus resultierende Mehrbedarf an Schwefelsäure wird zu einer Darstellungsweise geführt haben, die der „Fabrik“ des Dr. Ward zu Richmond bei London sehr ähnelte. Aus diesen Gründen — der Arbeit auf Lager und dem Vorherrschen menschlicher Arbeitskraft — könnte man diese Darstellungsweise als der Manufaktur ähnlich bezeichnen.

¹⁾ Aus Demachy, der „Laborant im großen“. Neukastel 1780.

²⁾ Vorrede des Übersetzers (i. e. Hahnemann) in der deutschen Ausgabe von Demachy, der „Laborant im großen“.

Daneben entstehen auch als sehr vereinzelte Erscheinungen Schwefelsäurefabriken mit Bleikammern.

Die erste Bleikammer, noch mit periodischem Betrieb entsteht um 1812 in Schwemsal bei Leipzig, eine andere wird 1814 von Apotheker Hempel in Oranienburg bei Berlin errichtet¹⁾, 1820 eine weitere in Potschappel bei Dresden.

Die neue Zeit mit ihrer glänzenden industriellen Entwicklung ließ in Deutschland noch lange auf sich warten.

¹⁾ Nach dem amtlichen Bericht über die allgemeine Ausstellung deutscher Gewerbeerzeugnisse in Berlin 1844, Teil IV.

Zweiter Abschnitt.

Die Schwefelsäurefabrikation (das Bleikammerverfahren) für den erwachsenden Massenbedarf im 19. Jahrhundert. — Wandlungen der Betriebstechnik und Wirkungen auf die Betriebs- ökonomie.

Kapitel I.

Die Entwicklung des Massenbedarfs an Schwefelsäure im 19. Jahrhundert.

Die im Laufe des 18. Jahrhunderts lebhafter sich gestaltende Nachfrage hatte zu den Anfängen einer großindustriellen Technik in der Schwefelsäureindustrie geführt. Zu einer Angelegenheit von volkswirtschaftlicher Wichtigkeit wurde ihre Weiterbildung dadurch, daß eine Industrie von größter volkswirtschaftlicher Bedeutung — die Fabrikation der künstlichen Soda — direkt auf der Schwefelsäure als Herstellungsgrundlage begründet wurde. Die Schwefelsäuregroßindustrie nimmt in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts ihren Aufschwung entsprechend der Entwicklung der Sodaindustrie, deren Geschichte hier kurz skizziert sei.

Veranlaßt durch die rasche Ausbreitung der natürlichen Soda verbrauchenden Industrien, — Textil-, Seifen-, Glasindustrie, — machte sich, Ende des 18. Jahrhunderts für Alkalien eine Preissteigerung bemerkbar, die eine Abhilfe des Alkalienmangels dringend erwünscht scheinen ließ. Für das in begrenzter Menge zu Gebote stehende natürliche Material sollte ein künstlicher Ersatz gesucht werden. Die Arbeiten erhielten einen besonderen

Ansporn dadurch, daß 1775 die französische Akademie einen Preis für die Durchführung des praktisch besten Verfahrens aussetzte. Unter den zahlreichen Bewerbern war Leblanc; er führte sein Verfahren 1791 zum erstenmal fabrikmäßig aus. Die technische Verwertung der französischen Erfindung war in Frankreich noch zu keiner rechten Entfaltung gelangt, als England im Jahre 1823 mit Gründung der Musprattschen Fabrik in Liverpool die Führung in der Sodaindustrie übernahm, die es für die Leblanc-Soda auch behielt und mit der es bis gegen Mitte des 19. Jahrhunderts den Weltmarkt versorgte.

Deutschlands erste Sodafabrik wird 1840 gegründet und weist anfänglich eine geringe Produktion auf.¹⁾ Dann folgt aber eine rasche Zunahme der Sodaproduktion.

Mitte der 60er Jahre produziert²⁾:

England	ca. 243000	to Soda	} zu deren Herstellung eine etwa gleiche Menge Schwefelsäure nötig ist.
Frankreich	" 108000	" "	
Zollverein	" 60000	" "	

Bis Mitte der 80er Jahre überwiegt in Deutschland der Import (fast ausschließlich aus England), dann der Export. Um 1900 beträgt die Produktion 250000 to. Die Mehrausfuhr beläuft sich 1898 auf rund 40000 to im Werte von fast $4\frac{1}{2}$ Mill. Mark.³⁾

An dieser Steigerung ist seit den 80er Jahren stark beteiligt die Ammoniak-Sodaindustrie. Bei dem ihr zugrunde liegenden Verfahren entsteht die Soda durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine mit Ammoniak gesättigte Kochsalzlösung. Schwefelsäure findet also bei diesem Herstellungsprozeß keine Verwendung.

Seit den 70er Jahren übernahm dieses neue Verfahren in Deutschland die Deckung des Mehrbedarfs, eroberte sich in Frankreich sein Absatzgebiet und brachte der englischen Leblanc-

¹⁾ 1840—1843 jährlich ca. 200 to.

²⁾ Cf. E. Goldstein „Deutschlands Sodaindustrie“, Stuttgart 1896.

³⁾ Nach Wichelhaus S. 47.

Sodaindustrie eine schwere Krise. Den Verlauf des Kampfes illustriert folgende Tabelle¹⁾:

Land	1882			Anteil d. Ammoniaksoda a. d. Soda-	
	Leblanc- soda to	Ammoniak- soda to	Anteil d. Ammoniak- soda	produktion	
				1886	1900
Großbritannien .	380 000	52 000	12 %	22 %	ca. 55 %
Frankreich . .	70 000	57 000	45 %	60 %	
Deutschland . .	56 000	44 000	44 %	75 %	88 %
Ver. Staaten .	—	11 000	100 %	100 %	100 %

Die Vereinigten Staaten produzierten 1897 bereits 277 072 to Soda.

Die Schwefelsäureindustrie verlor durch die Entscheidung zugunsten der Ammoniaksoda ihren ersten Hauptabnehmer. Ihre wirtschaftliche Lage wäre bedenklich erschüttert worden, wenn nicht inzwischen eine andere Industrie eine große Ausdehnung erreicht hätte und die in der Sodafabrikation überflüssig gewordenen Mengen von Schwefelsäure willig in sich aufgenommen hätte, — nämlich die Industrie künstlicher Düngemittel.

Liebig hatte 1840 in seinem Werke: „Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie“, auf die Wichtigkeit und Notwendigkeit der Verwendung künstlicher Düngemittel hingewiesen. Unter seinem Einflusse faßte diese Industrie Fuß, zunächst in England, später auch in Deutschland und Frankreich. Der Verbrauch an Kali-, Stickstoff- und Phosphorsäuredüngern stieg von Jahr zu Jahr, entsprechend der Zunahme der intensiven Arbeitsweisen in der Landwirtschaft, besonders aber mit dem sich ausbreitenden Zuckerrübenbau. Die deutsche Rübenzuckerindustrie in ihrer glänzenden Entwicklung, —

1840 erzeugten 145 Fabriken 12 500 to

1900 „ 399 „ 1 691 300 to Zucker²⁾ —

¹⁾ Nach Wichelhaus, Wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit, Braunschw. 1900, S. 10 und S. 47.

²⁾ Handbuch der Wirtschaftskunde, Bd. III, S. 772.

war geradezu bedingt durch eine leistungsfähige Industrie von Kali-, Phosphorsäure- und Stickstoffdüngern.

Die Superphosphatindustrie¹⁾ allein betrug in

	Deutschland	England	Frankreich
1862		ca. 175 000 to	
1867	1 000 to		
1900	750 000 „	800 000 „	881 000 to

Die Mengen entsprechen einer Verwendung von etwa je dem halben Quantum Schwefelsäure.

Neben den künstlichen Kalk-Phosphorsäuredüngern (Superphosphate) gewinnt in letzter Zeit ein künstlicher Dünger an Bedeutung, der dem Boden den entzogenen Stickstoff ersetzen soll, nämlich das Ammonsulfat. Es wird gewonnen aus Ammoniakwasser, einem Massenabfallprodukt der Kokereien und Gasanstalten, und Schwefelsäure; beides wird in etwa gleichen Mengen zusammengebracht, und es entsteht der feste Düngstoff. Gewöhnlich liefert die Schwefelsäurefabrik der Gasanstalt die nötige Säure und erhält das fertige Ammonsulfat zurück.

1896 wurden in Deutschland erst 55 000 to produziert. Den Mehrbedarf lieferte England, in dem die Gastechnik blühte. Inzwischen wuchs Deutschlands Bedarf und in höherem Maße die Produktion, und heute überwiegt die Ausfuhr die Einfuhr.²⁾

Jahr	Produktion	Einfuhr	Ausfuhr	Verbrauch
1905	190 000 to	4801 to	2759 to	192 042 to
1906	240 000 „	3537 „	3764 „	239 773 „

Hatte die angewandte Chemie durch die künstliche Soda die Textil-, Seifen-, Glasindustrie von der lässigen Fessel eines in Qualität und Quantität ungenügenden natürlichen Hilfsmaterials

¹⁾ Zahlen aus Wichelhaus S. 22—23 und 50 und den Rapports du Jury intern; Paris 1900, S. 19.

²⁾ Großmann, Die Bedeutung der chemischen Technik für das deutsche Wirtschaftsleben, Halle 1905, S. 76 und 77.

befreit, hatte sie der Landwirtschaft der wachsenden Kulturvölker ein Mittel zur Steigerung der Bodenerträge gegeben, so ermöglichte sie durch die neuen Sprengstoffe erst die Leistungen der modernen Ingenieurpraxis. Und wieder mußte sich der neue Industriezweig zum größten Teil um Hilfe an die Schwefelsäureindustrie wenden. Die Herstellung der 1846 von Schönbein und Böttger erfundenen Schießbaumwolle oder Nitrozellulose (entstehend durch eine Mischung von:

100—150	Teilen	Glyzerin
250—300	"	Salpetersäure
450—500	"	konzentrierter Schwefelsäure)

später, seit 1886, das Neu-Dynamit (Nitroglyzerin und Schießbaumwolle und Pulver), schließlich seit 1887 das hauptsächlich aus Pikrinsäure bestehende Melinit konsumiert große Mengen konzentrierter Schwefelsäure. Genaue Zahlen über die Produktion lassen sich nicht ermitteln. Die Mehrausfuhr von ungefähr 11000 to im Jahre 1898 hatte einen Wert von 18 Millionen Mark.¹⁾

Von der Salpetersäure, der Grundlage der Sprengstoffe, war seit Glaubers Zeiten (1604—1668) bekannt, daß sie mittels Schwefelsäure aus Salpeter hergestellt werden könne. Andere Darstellungsweisen waren aber verbreiteter, da Schwefelsäure anfänglich ein relativ kostspieliges Produkt war. Die Nachfrage nach Salpetersäure war nicht groß. — Bis zum Anfang des 19. Jahrhunderts hielt sich die Darstellung aus Salpeter und Schwefelsäure in bescheidenen Grenzen. Dann begann eine enorme Steigerung, dank der verbilligten Produktion der Schwefelsäure und seit

Anfang	der 50ger	Jahre,	die	Anilinfarben,
"	"	60ger	"	das Dynamit,
"	"	80ger	"	das rauchlose Pulver

¹⁾ Cf. Wichelhaus S. 49.

aufkamen, die alle in großen Mengen Salpetersäure brauchten. Die Preise¹⁾ für dieses wichtige Hilfsmaterial sanken

von 85 Mk. pro 100 kg im Jahre 1861

auf 45 „ „ 100 „ „ „ 1900

infolge der Verbilligung seiner Rohmaterialien Chilisalpeter und Schwefelsäure.

Ein anderes altes Verwendungsgebiet der Schwefelsäure, die Textilausrüstung, nahm eine enorme Ausdehnung, besonders in den Teilen der Textilfärberei. — Die Mitte des 19. Jahrhunderts sieht die Entstehung der Fabrikation der künstlichen Farbstoffe, welche die natürlichen mehr und mehr zurückdrängen. Entsprechend der ungeheuren Ausdehnung der Farbenindustrie gerade in Deutschland (gegenwärtig ist es zu $\frac{4}{5}$ an der gesamten Weltproduktion beteiligt), stieg hier die Nachfrage vor allem nach konzentrierten Säuren rapide und gab schließlich Ende des 19., Anfang des 20. Jahrhunderts den Anstoß zu einer gänzlichen Umwälzung der alten Technik der Schwefelsäurefabrikation.

Abgesehen von diesen Hauptabnehmern — der Leblancindustrie und der Düngerindustrie für schwächere Säuren, der Sprengstoff-, Textilveredlungsindustrie für die konzentrierten und höchstkonzentrierten Säuren, treten noch ungezählte Ansprüche an die Schwefelsäureindustrie heran. Um aus der Fülle der Beispiele einige bekanntere zu erwähnen, sei auf die Fabrikation der Stearinkerzen, des Pergamentpapiers, des Stärkesyrups und Stärkezuckers, der Stiefelwächse, auf die Metallurgie des Kupfers, Kobalts, Nickels, Silbers und Golds, schließlich noch auf die Mineralölreinigung hingewiesen, die z. B. einen großen Teil der russischen Produktion an Schwefelsäure (1900 im ganzen etwa 100000 to Schwefelsäure) konsumiert. In neuerer Zeit erwächst ihr in der immer mehr sich ausbreitenden Elektroindustrie ein Hauptkonsument. Infolge der unvergleichlichen Vielverwendbar-

¹⁾ Cf. Kockerscheidt, Über die Preisbewegung chemischer Produkte, Jena 1905, S. 48.

keit ihres Produktes als Lösungs-, Trocknungs-, Oxydationsmittel, und als Wärmeübertrager kann kein Zweig der chemischen Industrie und kein Laboratorium ihrer entraten. Ihr Schicksal ist eng verknüpft mit dem Steigen und Fallen der übrigen chemischen Industrien. Eine Krisis in der Produktion irgend eines Zweiges übt auf die Schwefelsäureindustrie eine Wirkung, die nach seinem Bedarf an Schwefelsäure und dem Verhältnis dieses zum Gesamtbedarf zu messen ist. Umgekehrt wird jeder Fortschritt in der Schwefelsäuretechnik eine nach gleichem Maßstab zu messende Förderung aller abnehmenden chemischen Industrien bedeuten.

Kapitel II.

Die Steigerung der Produktion durch Erweiterung des Rohmaterialiengebiets. Der Übergang vom Schwefel zu den wohlfeileren Schwefelmetallen.

a) Die Anfänge der Schwefelmetallverwendung für Schwefelsäureproduktion zu Beginn des 19. Jahrhunderts bis zum sizilianischen Schwefelmonopol im Jahre 1838.

Aus dem Großbedarf des 18. Jahrhunderts wird im 19. Jahrhundert ein bisweilen schwankender, aber stets zunehmender Massenbedarf. Das Ziel der Technik mußte es sein, die Leistungsfähigkeit der alten Herstellungsweise den gesteigerten Ansprüchen anzupassen durch eine Vermehrung und Verbilligung der Produktion. Den Bleikammerprozeß hatte das 18. Jahrhundert in seinen chemischen Grundzügen in der Hauptsache vollendet. Hier werden in der Folge erhebliche Neuerungen nicht erreicht. Als mit der wachsenden Zahl konkurrierender Betriebe nach Ersparnissen und neuen Methoden der zweckmäßigsten Anordnung der Produktionsmittel gesucht wurde, wendete sich die Aufmerksamkeit der Fabrikanten zunächst auf billigere Bezugsquellen der schwefeligen Säure (SO_2) und dann auf größere Ergiebigkeit des großen Anlagekapitals durch leistungsfähigere Apparate. Es wird die Technik den wirtschaftlichen Ansprüchen gerecht:

1. durch Übergang zu einem billigeren Rohmaterial und ökonomischere Behandlung desselben,
2. durch vermehrte Nutzbarmachung des Anlagekapitals mittels Verbesserung der alten Apparate und Ersatz der alten durch produktivere neue.

Ganz besonders in der Schwefelsäuretechnik mußte der zuerst angegebene Weg der sein, der zuerst beschritten wurde. Die großindustrielle Schwefelsäureherstellung war ja Ende des 18. Jahrhunderts infolge der Absatzerweiterung entstanden, ohne daß in den produzierenden Ländern, — also in erster Linie England und Frankreich, dann auch Deutschland, — irgend welche natürlichen Vorbedingungen hierfür gegeben gewesen wären. Mit dem Bezug der Rohmaterialien war man auf ferne Länder angewiesen. Für Salpeter, von dem verhältnismäßig geringe Mengen im Schwefelsäurebildungsprozeß gebraucht wurden, war man auf die Schätze der chilenischen Lager angewiesen. Der wichtigere Schwefel mußte aus Sizilien herbeigeschafft werden, dem einzigen der bekannten Fundorte jener Zeit, wo sich bei damaliger Technik ein Abbau im großen entwickeln konnte. In beiden Fällen konnte nur mit begrenzten Vorräten gerechnet werden. Besonders schwerwiegend war das bei dem in großen, steigenden Mengen gebrauchten Schwefel. Hier konnte sich die Beschränkung in zweifacher Weise fühlbar machen und zu einer Abstreifung der Gebundenheit führen. Einmal war infolge der natürlichen Verhältnisse eine Art Monopolisierung des Schwefels leicht möglich. Dann aber konnte sich auch für die Schwefelsäurefabriken in England und Frankreich eine Notwendigkeit herausstellen, auf eine Ermäßigung der Produktionskosten zu sehen, sobald auf dem Gebiet der Schwefelerzeugung selbst oder auf dem eines Hauptabnehmers von Schwefelsäure eine mächtige Konkurrenz und ein Kampf um den Absatz erwuchs. Dieses Streben nach Minderung des Produktionsaufwands mußte sich dann zunächst darin äußern, daß man sich nach einem billigeren Ersatz des Rohschwefels umsah.

Bis in die 30er Jahre des 19. Jahrhunderts aber war die

Lage der Schwefelsäurefabriken noch nicht dazu geschaffen, eine derartig tiefgreifende Wandlung zu veranlassen. Diese konnte nur vom Großbetrieb ausgehen; denn bei ihm bestand die Notwendigkeit, das große Anlagekapital möglichst auszunutzen, andererseits genoß er den Vorzug, die Mittel für riskante Experimente zur Verfügung zu haben. Der Schwefelsäuregroßbetrieb, der damals eigentlich — abgesehen von 4 bis 5 deutschen Fabriken — nur in England und Frankreich bestand, konnte Preise fordern, deren Höhe nicht durch Konkurrenz gemindert wurde. Ein lokaler Wettbewerb bestand so gut wie gar nicht, weil die Produkte dem Bedarf angepaßt und andererseits die einfachsten Hilfsmittel und Kenntnisse noch in den Fabriken streng geheim gehalten wurden. Die Hauptnachfrage beschränkte sich fast ausschließlich auf die Sodafabriken, die ihren Bedarf selbst herstellten, und die Textilfärbereien und Bleichereien, die, wie die Sodafabriken in den Textilzentren angesiedelt waren und hier leicht beziehen konnten, was sie brauchten. Der Markt war also leicht zu übersehen. Eine interlokale Konkurrenz zu Lande konnte infolge der Natur des Materials nur minimal sein; Schwefelsäure ließ sich schwer transportieren, und die Schwierigkeiten und Unannehmlichkeiten mit den leicht gefährdeten Säureglasballons verteuerten die Fracht so sehr, daß der Versand meist unlohnend war.

So blieben die Fabriken im Beginn des Jahrhunderts im allgemeinen bei der Verbrennung des Schwefels in einfachen Öfen.¹⁾

Trotzdem sollte wirklich die erste größere Aufgabe, die der Schwefelsäuretechnik im neuen Jahrhundert gestellt wurde, das Auffinden und Bearbeiten eines neuen Rohmaterials sein.

Ein Ersatz für den sizilischen Rohschwefel konnte aus dem

¹⁾ Ein einfacher Schwefelofen, wie er z.B. in England gebräuchlich war, bestand aus einer gußeisernen umrandeten Platte, die von Mauerwerk überwölbt war. Unter ihr befand sich die Feuerung; der Schwefel wurde in dünner Schicht auf die Platte gebreitet; die Dämpfe wurden mittels Röhren in die Kammer geleitet. Die Platte ist etwa 2,5 m lang, 1,2 m breit. Die Maße differieren aber stark.

in vielen Metallerzen enthaltenen Schwefel geschaffen werden. Hauptsächlich waren es Pyrite¹⁾, die in jedem der Länder reichlich zur Verfügung standen. Es wurden damals schon in Hüttenwerken Nordenglands, Südfrankreichs usw. kupferhaltige Pyrite und Kupfer verarbeitet; sie wurden in offenen Haufen oder Stadeln abgeröstet, die dabei sich entwickelnden Schwefeldioxydgase ließ man unverwertet.

Die Nutzbarmachung des Schwefels der Pyrite war nur möglich durch Abrösten in geschlossenen Öfen, denn nur auf diese Weise konnten die Gase zusammengehalten und fortgeleitet werden. Dem standen aber technische Hindernisse im Wege, deren Beseitigung eine mühsame Arbeit erfordert hätte. Sich dieser zu unterziehen, war am Anfang des Jahrhunderts, wie oben gesagt, noch keine wirtschaftliche Notwendigkeit. Einige frühe Versuche, Pyrite zu verwenden (so 1793 von D'Artigues in Frankreich, 1818 von Hill in Deptford), waren zudem in ihren Mißerfolgen wenig ermutigend. In den 30er Jahren sind dann einige Hütten in Frankreich, Österreich, England auf gleichem Gebiete bemüht. Unter diesen Bestrebungen sind die bemerkenswertesten die von Perret²⁾ & Sohn in Lyon. Die Firma besaß eine Schwefelsäurefabrik zu Perrache bei Lyon. In der Nähe, in Chessy, befand sich eine Kupfermine, die früher auf Kupfer ausgebeutet, dann aber als unlohnend verlassen worden war. Die Perrets beschlossen die Zugutemachung³⁾ des Erzes von neuem

1) Pyrite oder Schwefelkiese sind Erze, die in wechselnder Menge Schwefel und Eisen als Hauptbestandteile haben. Sie sind oft gemischt mit Kupferkies = Schwefelkupfer.

2) Über Perret und seine Arbeiten und Erfolge vgl. die zusammenfassenden Angaben im „Offiziellen Ausstellungsbericht über die Weltausstellung zu Paris 1867 durch das österreichische Zentralkomitee“, S. 440—444, 15. Lieferung. Sie sind dem nachfolgenden zugrunde gelegt. Langes Angaben sind etwas abweichend (cf. 3. Aufl., S. 29). Die Angaben des Ausstellungsberichtes werden sich wohl einem Originalbericht der Firma Perret & Sohn anschließen.

3) Zugutemachung ist der hüttentechnische Ausdruck für Nutzbarmachen, Bearbeiten.

zu übernehmen und zu ihren Versuchen die sehr billigen Haldenkiese (3 Mk. pro to) zu verwenden. Gelangen die Versuche, so sollten die Kiese zwecks Kupfergewinnung abgeröstet, die Röstgase kondensiert werden. Für Schwefelsäure hatte man in Lyon einen kaufwilligen Markt. Nach sehr vielen fruchtlosen Bemühungen wurde Perrets Beharrlichkeit mit einem praktischen Erfolge gekrönt. 1833 wurde zum ersten Male bei ihnen Pyrit in Öfen geröstet und die entstehenden Gase zur Herstellung von Schwefelsäure verwendet. 1836 ließen sich die beiden Perret ein Patent auf die von ihnen konstruierten und angewandten Öfen¹⁾ geben.

Alle diese Versuche fanden vorläufig noch keine Beachtung in weiteren Kreisen der Schwefelsäurefabrikanten; ein allgemeiner Ersatz des Schwefels als Rohmaterial für die Schwefelsäureerzeugung war mit ihnen auch nicht beabsichtigt.

b) Das sizilianische Schwefelmonopol im Jahre 1838. — Seine Folgen für die Verwertung von Schwefelmetallen in England, Frankreich und speziell Deutschland. — Die neuen Rohmaterialien und die neu entstehenden Öfen.

Die Fortentwicklung in dieser Richtung hätte wahrscheinlich einen sehr langsamen Verlauf genommen, wenn nicht eine plötzliche Preissteigerung des sizilianischen Schwefels einen Umschwung herbeigeführt hätte.

1838 übertrug die Regierung des Königreichs beider Sizilien

¹⁾ Der erste Perretsche Ofen war ein einfacher Schachtofen, in welchem die Erzsicht auf Platten auflag, die 1848 durch einen Rost ersetzt wurden. Unter dem Rost befand sich der Raum, in dem die „Abbrände“ nach dem Rösten entleert wurden. Die Hauptschwierigkeit beim Pyritbrennen bestand im Anzünden. Alle Versuche, die Pyrite von unten her, wie bei anderen Feuerungs- oder Röstprozessen üblich, zum Brennen zu bringen, waren vergeblich. Durch Zufall wurde dann von einem Arbeiter die Methode gefunden, von oben her zu entzünden; Pyrit brennt von oben nach unten (per descensum); einmal in Brand gesetzt, bedarf es keiner anderen Wärmequelle, als der Eigenwärme. Je nach dem größeren oder geringeren Schwefelgehalt steigt oder sinkt die Temperatur

einer Marseiller Firma, Taix & Co., das Monopol des Schwefelverkaufs. Die Firma erhöhte sogleich den Preis von 100 Mk. auf 280 Mk. pro to. Eine derartig maßlose Preissteigerung mußte eine wirtschaftliche Reaktion nach sich ziehen. Die Schwefelsäure-Produzenten und -Konsumenten gerieten in die größte Bedrängnis. In England, dem Lande der am weitesten vorgeschrittenen Sodaindustrie, war die Erregung so groß, daß die Regierung zur Beseitigung des Übels diplomatische Verhandlungen mit der sizilianischen Regierung einleitete, deren Nachdrücklichkeit durch einige in den sizilianischen Gewässern auf-fahrende Kriegsschiffe verstärkt wurde. Der Schwefelpreis wurde nach einiger Zeit herabgesetzt, aber schon hatte die neue Entwicklung begonnen, und die Schwefelerze bürgern sich in steigendem Maße ein. Bei ihrer Verwendung lief man ja auch kaum Gefahr, je wieder in die Abhängigkeit eines Monopols zu gelangen.

Jedes dieser Metalle — Kupferkies, Schwefelkies, Zinkblende, Bleiglanz¹⁾ — verlangt eine besondere technische Behandlung beim Abrösten, je nach der besonderen Eigenart und dem Schwefelgehalt. An der Lösung dieser zahlreichen, oft recht schwierigen technischen Probleme sind die verschiedenen Länder — es kommen hauptsächlich England, Frankreich, Deutschland in Betracht — beteiligt in dem Maße, als ihnen die heimischen oder die ihnen besonders leicht zugänglichen Kiese bei ihrer Verarbeitung Hindernisse bereiten.

1. 1838 widmete man sich in England der technischen Erschließung des neuen Rohmaterials naturgemäß mit der größten

und ist die Erzsicht niedriger oder höher. — 1837 wurden in der Perret-schen Fabrik 2300 to geröstet. 1839 sind die Perrets Eigentümer der Minen von S. Bel und Chessy. 1867 produzieren sie ca. 90 to 66grädige Säure täglich in 52000 cbm Kammerraum. Später trat die Firma in Fusion mit der S. Gobain Gesellschaft.

¹⁾ Alles Verbindungen von Schwefel mit den betreffenden Metallen. — Kupferkies ist sehr stark mit Eisenkies (oder Pyrit) gemengt. Der ge-wöhnliche Eisenkies wird meist Schwefelkies genannt.

Energie. Bereits im Jahre nach der Errichtung des Schwefelmonopols, 1839, lagen 15 Patente für Pyritverwendung vor; Liebig schreibt in den „Chemischen Briefen“ sogar von im ganzen 150 Patenten. An heimischem Material standen die Kiese aus Cornwall, Devonshire, Ireland zu Gebote. Eine kluge Preispolitik der Pyritgrubenbesitzer unterstützt ihre Einführung. 1838 bereits ließ Muspratt irländische und walliser Kiese in seiner Fabrik verbrennen und die kupfrigen Rückstände in St. Helens weiter verarbeiten. Bis zum Jahre 1856 behaupteten diese Kiese den englischen Markt, dann beginnt der Wettbewerb mit spanischen und portugiesischen und mit den norwegischen Pyriten; er endet mit der Verdrängung der heimischen Schwefelmetalle.

Die norwegischen Pyritlager werden seit 1859 ausgebeutet.

Vor diesen Fundstätten hatte man aber im Jahre 1855 die spanischen und portugiesischen Gruben¹⁾ entdeckt, von so großem Reichtum, daß sie für unerschöpflich erklärt werden.

Ihre Herbeischaffung war zuerst mit großen Unbequemlichkeiten verbunden; sie lagen abseits von jedem Verkehr in wüstenartiger Einsamkeit, wo Arbeitskräfte nicht zu Gebote standen. Diese Nachteile wurden bald beseitigt. Durch Chausseen

¹⁾ Wegen der Bedeutung, die sie für die gesamte Schwefelsäureindustrie und Kupfergewinnung gewonnen haben, seien hier einige nähere Angaben gemacht.

„Das Lager zieht sich am Südabhange der Sierra Morena von der Westgrenze der Provinz Sevilla parallel mit dem Gebirgszuge nach der Guadiana hindurch, in die portugiesischen Provinzen Alemtejo und Algarve bis ans Meer“ (Jurisch). Die Länge beträgt etwa 170 km, die Breite 20—30 km, bei großer und wechselnder Tiefe. Die Erze haben einen Gehalt von 46—50% Schwefel und gewöhnlich 3—4½% Kupfer, doch steigt der Kupfer an einigen Stellen auf 10—40%. Dieses kupferreiche Material wurde schon von den Römern abgebaut und findet sich nur vereinzelt in vertikalen Zonen. Die Erze finden sich in großer Reinheit unvermengt mit Gangart und stellenweise so dicht unter der Erdoberfläche, daß sie in Tagbau gewonnen werden können.

und Eisenbahnen nach den Häfen Huelva, Pomaron, S. Luca de Guadiana wurden sie bequem zugänglich gemacht. Entsprechend der Kaufkraft des Marktes, der günstigen maritimen Lage, dem Kapitalreichtum des Heimatlandes haben sich an der Erschließung der Erzlager und dann an der Ausbeutung hauptsächlich englische Gesellschaften beteiligt. Seit Anfang der 60er Jahre wurden nacheinander gegründet:

1. die Buitron Pyrites Company,
2. die Tharsis Sulphur & Copper Co. (Huelva),
3. Mason & Barry (San Domingo. Portugal),
4. Rio Tinto Company, die größte, die heute nach fast allen Ländern Europas ihre gesuchten Kiese exportiert, und für die Weltproduktion an Schwefelsäure, Kupfer, Eisen von der größten Wichtigkeit ist.

Der technischen Schwierigkeit, für die neuen Rohmaterialarten eine neue Bearbeitungsart zu finden, war in England 1838 durch die Perrettsche Erfindung, der man sich rechtzeitig erinnerte, überhoben. Die Perrettschen Konstruktionen wurden übernommen und den englischen Erzen angepaßt. Für die schwefelärmeren irischen und walliser Erze, die mehr Zug verlangen, wurden Öfen von beträchtlicher Schachthöhe konstruiert, sogenannte Schachtöfen oder Kilns. Schwefelarmes Material wird noch heute meist (so in Freiberg) in ihnen geröstet. Für die reichen spanischen, portugiesischen und norwegischen Erze kamen nach und nach niedrigere Formen auf. Dies sind die sogenannten „Englischen Rost- oder Kiesbrenner“¹⁾, die sich seit 1860 überall für ähnliche Erze verbreiteten.

¹⁾ Englische Kies- oder Rostbrenner sind niedrige Schachtöfen; die Erzsicht ruht auf viereckigen, drehbaren Roststäben; es können also engere und weitere Zwischenräume zwischen den Stäben hergestellt und so die Abbrände entfernt werden. — Mehrere Öfen werden in der Weise zu einer Batterie vereinigt, daß je 2 Reihen aneinander gebauter Öfen (meist 6), mit der Rückseite zusammenstoßen (also eine Batterie von 12 Öfen). — Maße: Querschnitt 1,2 m $\times$ 1,5 m, Höhe etwa 1,5—2 m über der Fabriksohle.

2. Frankreich war 1838, ebenso wie England zunächst auf heimische Pyrite angewiesen. Da aber die im Süden gelegenen Fabriken infolge der günstigen Nähe Siziliens beim Schwefel blieben, der übrige französische Bedarf an Pyriten mit eigenen Vorräten reichlich gedeckt werden konnte, ferner technisch keine Notwendigkeit und kommerziell keine besonderen Vorteile zu einer Verwendung fremden Rohmaterials trieb, ist die Kieseinfuhr in Frankreich bis in die jüngste Zeit nur auf ganz geringe Mengen an den Grenzen beschränkt geblieben. Neuerdings, seitdem die Schwefelsäurefabriken sich mehren, wächst die Einfuhr spanischer Kiese.

Frankreichs Kieslager gliedern sich geographisch in zwei Hauptgebiete. Das eine Vorkommen liegt im Rhônegebiet unweit Lyon. Dazu gehört das Lager von Chessy, dem die Perrets ihr Material entnahmen, und das von St. Bel, dessen Bearbeitung man sich seit den 80er Jahren zuwandte. Der südliche Teil wird als „Masse de Bibost“ bezeichnet und ist wegen seines vorzüglichen Erzes wichtig. Die andere Gruppe von Pyritgruben, die „des Südens“, liegt in den Departements Gard und Ardèche. — Das Lager von St. Bel versorgt den größten Teil der französischen Fabriken, darunter die mächtige St. Gobain-Gesellschaft.

Ein großer Teil dieser französischen Pyrite verursachte durch die überaus großen Mengen von Erzklein die größten Unannehmlichkeiten. Bis zu 50% wurden bei der Bearbeitung Staub. Die Fabrikanten wollten und konnten schließlich diesen Pyritstaub nicht mehr nehmen, weil er den Gang der Öfen und Kammern störte oder zu Halden aufgefahren werden mußte, und auch bei den Gruben bildeten sich große Halden unverwendeten Materials. Verschiedene Versuche wurden gemacht, dieser Plage abzuhelpen. Am erfolgreichsten waren die des bekannten Grubenbesitzers und Fabrikanten Perret. Seine gemeinschaftlich mit Olivier unternommenen Arbeiten (von 1863 bis 1867) führten zu dem Perret-Olivierschen Etagen- oder Plattenofen. Die Konstruktion verlangte, daß beim Rösten ein bestimmtes Verhältnis

zwischen Grob- und Feinkies eingehalten werde. Da aber beim Zerkleinern der Pyritblöcke natürlich ein wechselndes entstand, brachten diese Arbeiten noch keine ganz befriedigende Lösung. Sie sind trotzdem von großer Bedeutung gewesen durch die Anregung, welche sie Malétra, einem Schwefelsäurefabrikanten in Rouen, brachten. Perret korrespondierte seit 1865 mit Malétra über die Fortschritte seiner Pläne; Malétra nahm dann selbständig eine Trennung von Grob- und Feinkies vor und verbrannte beide Sorten in gesonderten Öfen. So entstand Ende der 60er Jahre der Malétra-Plattenofen¹⁾ für Feinkies. Erst auf der Wiener Weltausstellung 1873 wurde man allgemein auf ihn aufmerksam; er wurde mit einigen unwesentlichen Verbesserungen überall eingeführt und verdrängte auch außerhalb Frankreichs die anderen Konstruktionen für Feinkiesverbrennung.

3. Während das Schwefelmonopol 1838 England empfindlich traf und auch auf Frankreich seine Wirkung ausübte, wurde Deutschland davon kaum berührt. Hier gab es noch keine Großindustrie, die in großen Mengen Schwefelsäure konsumiert hätte. Der etwa vorhandene Bedarf wurde durch die sehr spärlichen Schwefelsäurefabriken und Apotheken oder auch durch fremde Einfuhr gedeckt. Im bayrischen Zollltarif vom 22. Juli 1819 und im sächsischen Grenzakzisetarif vom 23. März 1822 wird denn auch Schwefelsäure bezeichnenderweise unter „Apothekerwaren“ und „Apotheker- und Materialwaren aller Art“ geführt. 1840 wurde in der alten Fabrik zu Schönebeck die erste Leblanc-Sodafabrik angelegt; ihre Sodaproduktion von 200 to

¹⁾ Beim Malétra-Plattenofen befinden sich gewöhnlich 6 Etagen übereinander; sie reichen abwechselnd nicht ganz bis zur Vorder- oder Rückwand; durch die so entstehenden breiten Öffnungen wird das Röstgut von einer Etage zur anderen befördert, indem es durch Arbeitstüren in der Vorderwand mittels Krücken geschoben oder gezogen wird. Zahl und Anbringung der Türen entspricht den Etagen. Mehrere Öfen bilden eine Batterie (meist 4—6). Maße: etwa 2 m hoch; 1,50 m breit, 2,50 m tief. (Selbstverständlich variieren diese Größen in den einzelnen Betrieben bedeutend.)

im Jahre 1843 läßt auch keine starke Schwefelsäureproduktion vermuten.

a) Trotzdem wurde um 1840 auch in Deutschland Schwefelsäure aus Schwefelmetallen hergestellt. Diese Neuerung ging aber nicht von der Industrie aus, sondern unabhängig von ihr, von den Hütten, und der Anlaß war nicht in erster Linie ein privatwirtschaftlich-industrieller, sondern sozial-hygienischer, — nämlich der Wunsch, die Hüttenrauchplage möglichst einzudämmen.¹⁾

Die von alters her abgebauten²⁾ wichtigen Erzlagerstätten im Oberharz, im sächsischen Erzgebirge und im Mansfeldischen lieferten hauptsächlich Kupferkies und Kupfererohstein, außerdem Bleiglanz und Bleistein, und Zinkblende. Diese Erze wurden in den Hütten um Goslar, Freiberg und Mansfeld zugutemacht. Da sie alle schwefelhaltig waren, so entwickelte sich beim Verarbeiten in offenen Stadeln Schwefeldioxyd (oder schwefelige Säure = SO_2). Diese Röstgase entwichen in die Luft, schlugen sich auf die Forsten nieder und zerstörten den Waldwuchs in weitem Umkreise.

Einen Begriff von dem durch den Hüttenrauch verursachten Schaden geben die folgenden berühmten Beispiele.³⁾

Um Clausthal war durch Hüttenrauch von Pflanzenwuchs entblößt

1750	10 ha
1845	75 „
1882	85 „

¹⁾ Die Empfindlichkeit der Pflanzen gegen Schwefeldioxyd und Schwefelsäure ist ganz außerordentlich. Bereits ein Millionstel Schwefeldioxydgehalt der Luft ist bei längerer Einwirkung schädlich. Es sind hauptsächlich die Blattorgane, die angegriffen und zerstört werden; die eintretende Einschränkung des Wachstums kann zum völligen Absterben führen.

²⁾ Die bergbauliche Nutzung des Rammelsberges besteht seit 935, die der Fundstätten des Erzgebirges um Freiberg seit etwa 1163, die der Mansfelder Kupferschiefer seit etwa 1200.

³⁾ Cf. Leymann, Die Verunreinigung der Luft durch gewerbliche Betriebe. Jena 1903, S. 34.

Um alle drei Oberharzer Hütten zusammen war die Vegetation

vollständig zerstört	auf einem Gebiet von 358 ha
stark beschädigt	" " " " 380 "
mittel u. schwach beschädigt	" " " " 3700 "
	so daß im ganzen 4400 ha

merkbar Schaden erlitten hatten. In früheren Jahrhunderten, als noch kein Mittel der Abhilfe bekannt war, betrachtete man das Übel als bedauerliche, aber nicht zu vermeidende Begleiterscheinung eines im übrigen äußerst rentablen Erwerbszweiges. Man brachte auch wohl die überall um die Hütten sich breiten Waldblößen nicht immer mit dem Hüttenrauch in Zusammenhang, oder aber die Umwohner, meist durch die Tradition mit den Hütten verbunden, hatten sich an die Schattenseiten eines Gewerbes gewöhnt, das ihren Vätern, ihnen und ihren Kindern gesicherte Existenz gewährte. Erst um die Mitte des 18. Jahrhunderts werden unter den Forstbesitzern und Forstverwaltern Stimmen laut, die auf den Hüttenrauch als Quelle der Schädigung hinweisen und ein Einschreiten dagegen verlangen. Sie mehren sich im 19. Jahrhundert, und die Klagen der Geschädigten zwingen die Hütten zum Zahlen von Entschädigungen und dadurch zum Streben, die Ursache der Klagen möglichst einzudämmen. Handhabe hierzu boten gesetzliche Bestimmungen, die auf dem Grundsatz des römischen Rechtes über unzulässige „Immissionen“ beruhen.¹⁾

Die erste Hütte, die gegen Hüttenrauch vorging, war die

¹⁾ Vgl. über die einzelnen Bestimmungen des privaten und öffentlichen Rechts: Leymann, Verunreinigung der Luft usw., S. 35 ff.; Tschorn, Rauchplage, S. 133 ff.; Dernburg, Bürgerliches Recht, Bd. III, Sachenrecht, Halle 1908, S. 270 ff. Es kommen heute in Betracht die §§ 16–25, § 51, § 147 der RGO.; ferner die §§ 906, 903, 905, 1004 des BGB.

Sonderbestimmungen für die Hütten und Fabriken, aus deren Essen Säuregase entweichen, sind für Preußen in den „Technischen Anleitungen“ für die Kreis- usw. Ausschüsse enthalten.

Ockerhütte. Sie erbaute 1841 ein Schwefelsäuresystem, in welchem die Röstgase der Erze möglichst in Schwefelsäure übergeführt wurden. 1848¹⁾ begann die Bewegung gegen den Hüttenrauch auch in Sachsen; hier waren die Freiburger Hütten und die Bergakademie der Mittelpunkt, und die hervorragende Bedeutung der Schwefelsäurefabrikation für diese Sache veranlaßte hier bald das besonders eifrige Studium der mit ihr zusammenhängenden technischen Fragen. Die Gelehrten der Freiburger Akademie haben bis in die neueste Zeit einen besonderen Anteil an der Entwicklung der Schwefelsäuretechnik.

Das wirtschaftliche Resultat war ein verschiedenes, je nach dem Gehalt der entstehenden Röstgase an Schwefeldioxyd; enthielten sie weniger als 4 Vol. Proz. SO_2 , so war die Schwefelsäureproduktion unlohnend und brachte Verluste. Wo man trotz der Mischung von schwefelärmerem mit schwefelreicherem Material keine geeigneten Gase erzielte, gab man die Schwefelsäurefabrikation bald wieder auf und versuchte andere Kondensationsmöglichkeiten oder ließ die schädlichen Gase (z. B. bei den Bleihütten) wieder in die Luft gehen. Andere Hütten behielten ihre Anlagen, wenn gerade noch die Kosten gedeckt wurden; für einige ergab sich sogar eine willkommene Nebeneinnahme. Die Ockerhütte erweiterte, obgleich sie mit ungünstigen Röstgasen von nur 4—5% arbeitete, ihre Schwefelsäureanlage mit der Zeit zu einer der größten in Deutschland; 1907 standen 5 Bleikammersysteme (18 Kammern) von 20 000 cbm Gesamtinhalt; ihre Schwefelsäureproduktion beträgt seit einigen Jahren 23 bis 24 000 to von 50° Bé.²⁾ Die Freiburger Werke³⁾ wurden, 1850 beginnend, zum Zwecke der Hüttenrauchminderung vollständig umgebaut mit einem Aufwande, der bis 1893 4,7 Millionen Mark betrug. Diese Opfer rentierten sich aber hinreichend durch wachsende Ersparnisse an Entschädigungskosten und wachsende

¹⁾ Cf. „Der Kampf gegen die schädlichen Industriegase“ von H. Ost, Ztschr. angew. Chem., 1907, Heft 39.

²⁾ Privaterkundung von 1907.

³⁾ Vgl. den Vortrag von Ost, a. a. O., S. 1692.

Erträgnisse an Nebenprodukten an Schwefelsäure und Flugstaub.¹⁾

1855 zahlte Freiberg die ersten Entschädigungen; sie erreichten 1864 ihr Maximum mit 61000 Mk.; seit 1870 betrugen sie nur noch 3—4000 Mk. pro Jahr.

An Schwefelsäure, die seit 1857 aus schwefeliger Säure kondensiert wird, lieferte die eine Halsbrücker Hütte 1870 bereits 8000 to Schwefelsäure. An Flugstaub wurden pro 100 kg Erz 10 kg gewonnen, der zugutegemacht 1893 273 000 Mk. einbrachte.

Diese Hüttenerze wurden, weil von geringem Schwefelgehalt, in hohen Schachtöfen (Kilns), wie sie ähnlich bei Perret in Frankreich und später in England für schlechtbrennende Kiese gebräuchlich waren, abgeröstet. Die Gesamtproduktion der Hütten in Freiberg, Ocker, Mansfeld beträgt heute (d. h. seit mehreren Jahren) etwa 45000 to pro Jahr.

Für die Volkswirtschaft war das Bestreben, die Hüttenrauchplage einzuschränken, durchweg von großer Bedeutung. Daß diese Bemühungen nicht vergeblich waren, geht schon aus dem Herabgehen der Entschädigungskosten hervor. Freilich war an eine völlige Beseitigung zunächst auch aus technischen Gründen — abgesehen von denen zu großer Kosten — nicht zu denken, wie das folgende Beispiel zeigt. Die Altenauer Silberhütte besitzt seit 1868 eine Schwefelsäurefabrik.²⁾

1851—68 wurden von dem Schwefel der Erze 6,5% durch Schlackenabsatz unschädlich gemacht; 93,5% entwichen als Schwefeldioxyd in die Luft. Von

1868—78 werden 8,2% durch Schlacken beseitigt, 18,8% in der Schwefelsäurefabrik nutzbar gemacht, 73% entwichen noch immer.

¹⁾ Unter „Flugstaub“ wird aus den Röstöfen mit dem Gasstrom fliegender Staub des Röstmaterials verstanden. Er dringt, wenn nicht besondere Flugstaubapparate ihn auffangen, bis in die Kammern und sammelt sich am Boden an; er enthält oft seltene Metalle.

²⁾ Zitiert nach Haselhoff und Lindau, Beschädigung der Vegetation durch Rauch. Leipzig 1903, S. 157.

Es bedurfte noch vieler technischer Verbesserungen und Fortschritte, um zu günstigeren Resultaten zu gelangen. Das ist auch mit der Grund gewesen, warum die Behörden erst in neuester Zeit energisch für eine Unschädlichmachung der Hüttenröstgase eintreten. Ganz gelöst wird die Aufgabe, diese Gase in Schwefelsäure überzuführen, mit dem Bleikammerv erfahren auch heute noch nicht, da nur Gase von mindestens 4 Vol. Proz. Schwefeldioxyd für den Zweck rentabel verwendet werden können. Dazu wird vielleicht erst die modernste Errungenschaft der Schwefelsäuretechnik, das Kontaktverfahren¹⁾ die Möglichkeit bieten. Wenn heute auf die Schwefelerze verarbeitenden Hütten ohne Bedenken durch Ministerialverordnungen²⁾ ein Zwang ausgeübt werden kann, ihre Röstgase fast vollständig in Schwefelsäure überzuführen, so ist das ein glänzender Erfolg technisch-wissenschaftlicher Arbeit.

Wirtschaftlich wichtig ist, daß die Schwefelsäure bei allen Hütten, die sich mit ihrer Erzeugung befassen, ein Nebenprodukt größerer oder geringerer Rentabilität ist.

b) In den 50er Jahren kommt deutscher Kies als Rohmaterial für die Schwefelsäurefabrikation der chemischen Fabriken auf, die sich inzwischen stark entfaltet hatte. Der industrielle Aufschwung Deutschlands um die Jahrhundertmitte erzeugt in der deutschen chemischen Industrie das Streben, sich in allen Teilen, zunächst mit der Industrie der Soda, Säuren und Alkalien von der damals herrschenden Oberherrschaft Englands unabhängig zu machen. Der neue Bedarf an Schwefelsäure verlangt seiner technischen Natur nach, daß den neuen Betrieben Schwefelsäurewerke angegliedert werden. Es traf sich sehr günstig, daß um diese Zeit in Deutschland Lager von Eisenspyriten entdeckt wurden, die gleich in den neuen Schwefelsäurefabriken, die sich in Rheinland-Westfalen gründeten, Absatz fanden.

¹⁾ Cf. Abschnitt III dieser Arbeit.

²⁾ Für Preußen: Ministerialblatt für die innere Verwaltung 1898, S. 187.

1852 wurde das Eisenkieslager zu Meggen bei Altenhundem in Westfalen¹⁾ entdeckt. 1855 wurde dort in 5 Schwefelkiesgruben mit 25 Arbeitern gearbeitet. Der Kies kostete pro Zentner $4\frac{1}{2}$ Silbergroschen und wurde von einer Schwefelsäurefabrik in Barmen abgenommen.²⁾

Durch die Vollendung der Ruhr-Siegbahn 1861 gewannen auch die Meggner Gruben. Hauptgruben sind heute die Siegena-Grube und die Gewerkschaft Sicilia.

1860 wurde ein anderes Lager bei Schwelm³⁾ gefunden. 1862 wurden von 11 Arbeitern 23210 Zentner Kiese für 4642 Taler gefördert, die in Haspe in einer Fabrik Absatz fanden. Weitere westfälische Gruben versorgten Fabriken in Wocklum, Barmen, Rittershausen. Später kamen neue Fundstätten im Rheinland bei Düsseldorf, Deutz, Aachen usw. hinzu.

Diese Erze wurden meist in englischen Kiesbrennern gebrannt.

Die deutschen Erze waren für die ersten Zeiten der deutschen Schwefelsäuregroßindustrie ein willkommener Fund. Sie haben später den anfänglich gehegten Erwartungen nicht entsprochen, da ihre Zusammensetzung sich im Vergleich mit ausländischem Material als weniger geeignet und ergiebig erwies, und die Ausdehnung und der Ertrag der Gruben nicht den Ansprüchen des gesteigerten Bedarfs entsprach. Sie mußten daher hinter den ausländischen, hauptsächlich spanischen Kiesen zurücktreten, als sich die Seetransportverhältnisse für Deutschland besserten. Ihre Bedeutung für Deutschlands Schwefelsäureproduktion ist heute gering.⁴⁾

¹⁾ Es erstreckt sich dem Laufe der Lenne entlang über etwa 4 km in einer Mächtigkeit von 1,5—3 m (Jurisch, S. 13).

²⁾ Ztschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preußischen Staat, 1856, Bd. IIIA, S. 127.

³⁾ Cf. Ztschr. f. Berg- usw. Wesen im preußischen Staat, 1862. Bd. 10A, S. 143.

⁴⁾ Vgl. die Zahlenangaben auf S. 52 und die Ausführungen auf S. 52 u. 53.

c) Eine andere Quelle für schwefeldioxydhaltige Röstgase entsprang der zunehmenden Zinkblendenverhüttung. Die Blende (Schwefelzink, ZnS) mußte zur Verwendung auf Zink abgeröstet, d. h. der Schwefel durch Rösten entfernt werden. Hierbei entsteht Schwefeldioxyd.

Die deutsche Zinkindustrie konzentriert sich hauptsächlich um Aachen, um Freiberg, Oker und in Oberschlesien. An der im folgenden geschilderten technischen Entwicklung hat die umfangreichste und wichtigste Zinkindustrie von Oberschlesien den geringsten schöpferischen Anteil, weil dort erst seit der Erschöpfung der Galmeilager¹⁾ die tieferliegende Blende, zum erstenmal 1874, verarbeitet wird. In starkem Masse ist dies jedoch erst in den 80er Jahren der Fall.

Blende ist ein schwierig zu behandelndes Rohmaterial. Sie kann nur in Pulverform bearbeitet werden; die gewöhnlichen Plattenöfen wären aber dafür nicht brauchbar gewesen, denn die Blende muß zur Verarbeitung auf Zink völlig entschwefelt werden. Da aber ihre beim Rösten entwickelte Eigentemperatur dazu nicht ausreicht, bedarf es der Wärmezufuhr durch Kohlenfeuerung, während Eisen- und Kupferkiese, einmal entzündet, selbständig weiterbrennen.

Man benutzte vor 1855 gewöhnliche Flammenöfen²⁾ mit direkter Kohlenfeuerung. Die schweflige Säure entwich mit den Feuergasen in die Luft; die üblichen Unzuträglichkeiten stellten sich bald ein, — Vegetationsbeschädigungen, Klagen der Anwohner, Prozesse gegen die Hütten. — 1855 suchte der um die Schwefelsäurefabrikation hochverdiente Dr. Friedr. Hasenclever, Generaldirektor der Rhenania bei Aachen, die Blenderöstgase nutzbar zu machen; die Ergebnisse waren mäßige.

Hasenclevers weitere Bemühungen führten 1874 zu dem nach ihm benannten Ofen, der verschiedentlich im Rheinland

¹⁾ Galmei ist die kohlensaure Verbindung des Zinks (ZnCO_3).

²⁾ D. h. die Blende wurde auf einen Herd gebreitet, über den die Flammen hinstrichen und mit den Röstgasen zur Esse hinausgingen.

und in Schlesien in Betrieb gesetzt wurde. Er arbeitete aber auf die Dauer nicht ökonomisch und zweckentsprechend; denn er machte nur 60% des Schwefels nutzbar, die übrigen 40% verunreinigten die Luft als Schwefeldioxyd. Dazu kam ein Kohlenaufwand von 28—60 to Kohlen für 100 to Blende, schwankend je nach den örtlichen Bedingungen. — Diese Ergebnisse waren keineswegs zufriedenstellend, sondern drängten zu neuen Versuchen. 1882 brachte der von Eichhorn und Liebig¹⁾ gemachte Vorschlag die Lösung. Dieser Ofen wurde zuerst in der chemischen Fabrik Rhenania bei Aachen erprobt und nach und nach mit einigen Verbesserungen versehen; in der vervollkommeneten Form heißt er jetzt allgemein der Rhenania-Blenderösten. Er gestattet die fast völlige Nutzarmachung des Schwefels in der Blende; der Kohlenverbrauch ist auf 20%, neuerdings auf 14—18% herabgesunken. Große Mengen können von ihm bewältigt werden. Mit 2 Mann pro Schicht (à 12 Stunden) Bedienung entschwefelt er in 24 Stunden etwa 4000 kg Blende bei 800 kg Kohlenverbrauch.²⁾

Es konnte nicht fehlen, daß dieser äußerst leistungsfähige und gut bewährte Ofen sich in der deutschen Zinkindustrie allgemein einbürgerte.

d) Neben diesen Hauptrohstoffen, den erwähnten Schwefelmetallen, hat man vielerlei andere Stoffe der Schwefelsäurefabrikation dienstbar gemacht; so u. a. den Schwefel aus Soda-

¹⁾ Der Liebig-Eichhornsche Ofen und der später genannte Rhenaniaofen ist eine Art Etagenofen (cf. Malétra), dessen Etagen hohl sind. Diese Höhlungen kommunizieren miteinander und werden durch besondere Feuergase erhitzt; es ist also eine völlige Trennung von Röstgasen und Feuergasen erreicht, ein großer Vorzug vor den bisher angewandten Konstruktionen. Das Erz wird durch entsprechende Arbeitstüren in der Vorderwand über die Etagen von oben nach unten geleitet, der Feuerstrom bewegt sich innerhalb der hohlen Etagen von unten nach oben. Erzweg und Feuergasweg kreuzen sich rechtwinklig.

²⁾ Da gewöhnlich zwei dieser Öfen mit den Rückwänden aneinander gebaut sind, rechnet man bisweilen diese zwei zusammen als einen Ofen. Im oben angeführten Beispiel ist ein einzelner Ofen gemeint.

rückständen¹⁾, Schwefelwasserstoff²⁾, schließlich Gasreinigungsmasse.³⁾ Die Verwendung aller dieser Rohstoffe erklärt sich stets aus besonderen örtlichen Bedingungen. Die Gasreinigungsmasse ist ein häufiger verwandtes Rohmaterial geworden; die sie verbrauchenden Fabriken, etwa 3—4 in Deutschland, liegen bei Städten mit großen Gasanstalten und gewinnen meist aus ihr noch andere Stoffe (z. B. Cyanverbindungen für Berliner Blau). Ihre Abröstung erfolgt wie die anderen staubförmigen Materials.

Die bisher betrachteten Ofenarten verlangen sämtlich Handbetrieb. Erwägungen hauptsächlich technischer Natur führten zu Öfen für Feinkies und anderes staubartiges Material, bei denen Antrieb und Durcharbeiten des Erzes von mechanischer Kraft besorgt wurden.

Die Etagenöfen (meist Malétra), in denen Feinkies abgeröstet wird, arbeiteten noch nicht völlig ökonomisch mit Material und Arbeitskraft. Die Röstpost wird bei ihnen durch der Zahl der

¹⁾ Hauptsächlich in England.

²⁾ So z. B. zu Hönningen a. Rh.

³⁾ Über „Gasreinigungsmasse“ möge folgendes zur Information dienen:

Kohle enthält immer etwas Schwefel, der bei der Verkokung in den Leuchtgasen Schwefelwasserstoff (H_2S) erzeugt. Zur Beseitigung dieses schädlichen Bestandteiles verwendet man in England, der Heimat der Leuchtgasfabrikation, seit 1857 eine Masse aus Eisenoxydhydrat (Raseneisenerz usw.) bestehend, die den Schwefel aus dem Gasgemisch in sich aufnimmt. Nach mehrmaliger Benutzung zur Reinigung und Wiederbelebung hat sie sich auf ca. 30—64% Schwefel angereichert und ist nach einigen vorbereitenden Waschungen ein brauchbares Röstmaterial. Sie hat nur den Nachteil, daß durch die Verbrennung nicht zu entfernender organischer Stoffe Kohlensäure mit den Röstgasen in die Kammern dringt und hier als indifferentes Gas unnötig Kammerraum beansprucht und dem Schwefelsäurebildungsprozeß entzieht. Sie wird getrocknet, wie jedes andere staubartige Material behandelt, also z. B. im Malétra oder mechanischen Röstofen (cf. unten S. 48).

Gasreinigungsmasse liefert arsenfreie Säure. Sie ist in England zur Fabrikation reiner Säuren sehr beliebt. In Frankreich wird sie seit etwa 1862 zu demselben Zwecke benutzt, und auch in Deutschland hat sie Verwendung gefunden.

Platten entsprechende Arbeitstüren von einer Platte zur anderen gekrückt.¹⁾ Es findet durch das Öffnen stets ein Verlust von Röstgasen und eine starke Belästigung der Arbeiter statt; es dringt ferner zu viel Luft in die Öfen; und schließlich macht die Bedienung des Ofens sehr viel Arbeit. Die Gebrüder Mac Dougall in Liverpool kamen daher Ende der 70er Jahre auf die Konstruktion eines mechanischen Feinkiesröstofens²⁾, durch den die bezeichneten Schattenseiten der Etagenöfen beseitigt werden sollten. 1883 wurde dieser Ofen in verbesserter Form in England patentiert; es folgten noch weitere Erfindungen auf diesem Gebiet, von denen sich keine in der Praxis recht behauptet hat. Entweder entwickelten sie zu viel Flugstaub, oder sie beanspruchten zu viel Reparaturen.

Anfang der 90er Jahre kam in Amerika der von Hermann Frasch konstruierte mechanische Ofen, eine Verbesserung des Mac Dougallschen auf. 1902 arbeiteten nach Lunge 30 dieser Öfen (im Durchmesser von fast 5 m und fast gleicher Höhe) in 8 verschiedenen Fabriken der Standard Oil Company.

Ein anderer mechanischer Ofen, der ebenfalls nur eine Modifikation des von Mac Dougall ausgeführten war, der Herreshoffofen³⁾, verbreitete sich seit Ende der 90er Jahre von Amerika aus in Europa. Er leistete große Arbeit und beansprucht sehr wenig Bedienung. Nach Lunge (3. Auflage, I, S. 303) röstet ein Ofen 3 to in 24 Stunden; 70 solcher Öfen sollen in einer

¹⁾ D. h. mit einer eisernen Krücke hin oder her bewegt.

²⁾ Der Mac Dougallsche Ofen, und die Konstruktionen, die sich von ihm ableiten, bestehen im großen und ganzen aus einem hohen Metallzylinder, der im Innern mehrere horizontale, an einer Stelle radial geschlitzte Platten aufweist, auf denen das Röstgut aufliegt. Durch die Mitte des Zylinders geht eine mit Dampf (resp. Elektrizität) angetriebene vertikale Welle, an der horizontale Arme befestigt sind. Die Arme besorgen mit Zähnen das Umrühren und Befördern auf die nächstuntere Platte.

³⁾ Er ist etwa 3 m hoch; sein Durchmesser beträgt auch etwa 3 m. Die Verbesserung besteht darin, daß durch das Hohlsein von Welle und Armen die Temperatur erniedrigt wird.

amerikanischen Hütte von nur zwei Mann bedient werden. 1901 hatten 10 Werke in Nordamerika, 14 Werke in Europa (Deutschland, Frankreich, Österreich, Italien) solche Öfen in Betrieb.¹⁾ Neuerdings werden alle Arten pulvrigen Materials (auch Zinkblende und Gasreinigungsmasse) in den bewährten alten und neuen mechanischen Öfen (Kaufmann usw.) bearbeitet.

Für Schwefelmetalle in Stückform werden die handbetriebenen Öfen wohl bestehen bleiben. — Aber die meisten Fabriken brauchen neben Stückkiesöfen, solche für Feinkies, da sie das Zerkleinern der in großen Blöcken gelieferten Erze (sog. Kiesbrechen) selbst besorgen; hierbei entsteht notwendigerweise neben Stückkies auch Staubkies. — Außerdem werden jetzt vielfach die ehemals in Blöcken gelieferten spanischen Kiese in Staubform versandt; die Kupferextraktion wird jetzt vielfach an den Fundorten selbst besorgt; bei diesem Prozeß zerfallen die Kiese. — So weitet sich das Anwendungsgebiet für mechanische Röstöfen sehr viel mehr, als es zunächst den Anschein hat; sie werden gegebenenfalls auch die Stückkiesöfen zum großen Teil verdrängen.

Die Leistungsfähigkeit der in dieser Arbeit angeführten Öfen, Kilns, Kiesbrenner, Malétra, Rhenania kann nicht zu einem Vergleich von Arbeitsqualität und Personalersparnis herangezogen werden. Jeder von ihnen stellt die technische Höhe einer langen Reihe Versuche auf dem Gebiete der Behandlung einer bestimmten Art Rohstoff dar.²⁾

Leichter ist es, bei den zwei Ofenarten, die der Bearbeitung von Material derselben Beschaffenheit dienen, die ausschlaggebende

¹⁾ Hier sind nur die gebräuchlichsten und bewährtesten Apparate genannt. Viele weitere Vorschläge sind gemacht worden. Darunter hat der von Peter Spence entworfene einige praktische Bedeutung.

²⁾ Auch innerhalb der Entwicklung einer Ofenart, z. B. der Blenderöstöfen, wäre es schwierig und eine Aufgabe für sich, das Gewebe von Bedingungen, — technischen, sozialen, ökonomischen, — die zur Verbesserung führten, im einzelnen genau zu entwirren. Es läge auch hierfür kein Material vor.

Wirkung des ökonomischen Moments der steigenden Löhne auf den technischen Fortschritt zu verfolgen; andere soziale und technische Momente, wie das des Ersatzes der Handarbeit durch Apparat- oder Maschinenarbeit erscheinen als nebengeordnet.¹⁾ Die beiden Ofenarten sind die für fein- bis grobkörniges Material gebräuchlichen Etagenöfen, die mit der Hand betrieben werden, und die mechanischen Röstöfen, deren Antrieb durch Dampf oder Elektrizität erfolgt.

Zur Verarbeitung²⁾ eines Tagesquantums von 15 to Pyrit sind erforderlich:

5 mechanische Herreshofföfen, Anlagekapital 60000 Mk.
oder 20 handbetriebene Etagenöfen, „ 32000 „

Verarbeitungskosten:

Art der Angaben	Herreshofföfen	Etagenöfen
	Mk.	Mk.
Antriebskraft . . .	4 Pf. pro Std. bei 360 Tg. 1728	fällt fort —
Bedienung bei 3 Mk.		
Tagelohn	2 Mann in 360 Tg. 4320	4 Mann in 360 Tg. 8640
15% Amortisation u.		
Zinsen	von 60000 Mk. 9000	von 32000 Mk. 4800
Reparaturen, Diverses	mindestens 1250	ausreichend 1200
	Jahresausgabe: Mk. 16298	Mk. 14640

Bei einem Steigen der Löhne auf 4 Mk. ändert sich das Verhältnis sofort. Die Jahresausgabe beträgt dann:

bei Herreshofföfen 17738, bei Handöfen 17520 Mk.

und es werden dann die übrigen Momente der Arbeiterersparnis, der Raumersparnis usw. wirksam werden.

Obleich also den mechanischen Röstöfen eine entschieden überlegene technische Leistungsfähigkeit eigen ist, obgleich sie

¹⁾ Als weiteres Moment sei noch auf das der Raumersparnis durch die neuen Öfen verwiesen.

²⁾ Das angeführte Beispiel ist nach dem Aufsatz von Lütj „Der neueste Fortschritt im Bleikammerprozeß usw.“, Zeitschrift für angewandte Chemie, 1905, S. 1253 zusammengestellt.

den erwünschten Ersatz manueller Arbeiten durch mechanische bringen, haben sie sich doch erst einführen können, als die Lohnhöhe eine entsprechende war. Darum ist dies in Deutschland mit dem Steigen der Löhne in den letzten 5 Jahren zu beobachten, während sie in Amerika schon längere Zeit im Gebrauch sind.¹⁾

Über den Anteil der verschiedenen Rohmaterialien an der deutschen Schwefelsäureproduktion informiert die Aufstellung, die dem Werke von Gustav Müller²⁾ entnommen ist. „Man kann annehmen, daß in unserer Zeit von je 1000 to Schwefelsäure, auf Säure von 60° Bé berechnet, ungefähr gewonnen werden:

95 to aus inländischen Kies
675 to aus ausländischen Kies (meist spanisch und portugiesisch)
162 to aus Zinkblenden
60 to aus anderen Sulfiden
8 to aus Gasreinigungsmassen.“

Für die Mengen der in Deutschland zur Schwefelsäureproduktion verwandten Schwefelmetalle geben folgende Zahlen Anhaltspunkte.

Nach der amtlichen Statistik³⁾ wurden im Deutschen Reiche an Schwefelkies verbraucht:

¹⁾ Nach einer Privatmitteilung von 1908 berechnet sich der Arbeitslohn:

- a) bei Malétra-Feinkiesöfen, Lohn von 3,40 Mk., 1900 in Harburg auf 30—34 Pf. pro 100 kg,
- b) bei Herreshofföfen, Lohn von 4,50 Mk., 1908 in Leopoldshall auf 10 Pf. pro 100 kg, wobei angenommen ist, daß 1 Arbeiter pro Schicht 3 Öfen à 3000 kg Tagesquantum bedient.

²⁾ Aus Gustav Müller: „Die chemische Industrie in der deutschen Zoll- und Handelsgesetzgebung des 19. Jahrhunderts“. Berlin 1902, S. 381.

³⁾ Zitiert nach den Verhandlungen der ständigen Tarifkommission der deutschen Eisenbahnen, 1905, zweite Sitzung des Unterausschusses, Anlage VIII, S. 82.

	im ganzen	davon wurden von deutschen Gruben geliefert:	die deutschen Gruben lieferten hiernach vom Gesamtbedarfe:
1880	175662 to	97263 to	55,4 %
1885	218774 „	88272 „	40,3 %
1890	324811 „	114086 „	35,1 %
1895	406259 „	112813 „	27,8 %
1900	602190 „	144511 „	24,0 %
1904	647619 „	144116 „	22,2 %

Tabelle III im Anhang soll eine Übersicht über die gebräuchlichsten Erze und ihre chemische und mechanische Beschaffenheit geben.

Mit Tabelle IV im Anhang wird eine Zusammenfassung der im vorhergehenden genannten Öfen, ihre Verwendung, Leistungsfähigkeit, Bedienung versucht.

Aus den Zusammenstellungen oben geht die starke Zunahme der spanischen und portugiesischen Kiese auf Kosten der deutschen hervor. Die Ursachen sind technische und damit verbunden ökonomische.

Die Vorzüge, die den spanischen und portugiesischen Kiesen zuerst in England und später überall zur Vorherrschaft verhelfen, bestanden in der leichteren technischen Behandlung und der größeren Ergiebigkeit und Verwertbarkeit, also in Arbeit- und Geldersparnis. — Sie sind durchweg reich genug, um auf Kupfer verarbeitet zu werden; sie verlieren nicht, wie z. B. die meisten deutschen Kiese, durch die Röstung an Wert; diese ist vielmehr ein notwendiges Erfordernis, da sie erst nach erfolgter Röstung auf Kupfer verarbeitet werden können. Sie brennen ohne starken Zug und gleichmäßig. Eine weitere Annehmlichkeit ist, daß sie nicht so sorgsam abgeröstet werden müssen, wie andere Kiese, vielmehr ist für die Kupferextraktion aus den Abbränden ein Schwefelrest von mindestens der Hälfte des Kupfergehalts erwünscht. Dies alles war Grund genug, um über die Nachteile der weiten Entfernung und der umständlichen Herbeischaffung hinwegzusehen, Schwierigkeiten, die für England

durch seine günstige maritime Lage am wenigsten in Betracht kamen und ihm anfangs in der Frage der Rohmaterialversorgung eine große Überlegenheit sicherten.

Anders ist es mit den deutschen Kiesen. Sie geben Abbrände, die schlechterdings wegen der starken und störenden Verunreinigungen durch Kalk, Magnesia, Tonerde nicht ohne weiteres zur Eisendarstellung zu verwenden waren. Das Hinderlichste war der 6—10% betragende Zinkgehalt, für dessen Entfernung bis vor kurzem noch keine technisch brauchbare, d. h. die Kosten lohnende Methode gefunden worden war. Die Abnehmer der Meggener Kiese befanden sich in der wenig angenehmen Lage, die Abbrände auf die Halde stürzen lassen zu müssen. Der volkswirtschaftliche Wert dieser Bodenschätze bestand also in der großen Hauptsache in ihrer Verwendbarkeit zur Schwefeldioxydentwicklung (d. h. Schwefelsäure und schweflige Säure für Zellstoffabriken).¹⁾ Aber selbst im Verbrauch für diese Zwecke sind die Meggener Kiese wegen der vielfach wechselnden Zusammensetzung, die sich natürlich im weiteren Prozeß auch bei der Gasentwicklung geltend macht, und der schweren Abröstung des Schwefels gegenüber den gleichartigen iberischen Kiesen im Nachteil.

Neben allen anderen Vorzügen fällt vor allem die größere Ergiebigkeit der spanischen Kiese in die Wagschale. Während aus 100 kg deutschen Kiesel durchschnittlich 145 kg Säure von 60° Bé gewonnen werden, ergeben sich aus demselben Quantum spanischen Kiesel 174 kg Säure von 60° Bé.²⁾

¹⁾ Für 1900 gibt Wichelhaus (S. 48) an, daß nur etwa $\frac{2}{5}$ der deutschen Kiese an Schwefelsäurefabriken gehe; die bleibenden $\frac{3}{5}$ werden in Zellstoffabriken verwendet.

²⁾ Die anderen Schwefelmetalle — Zinkblende, und die verschiedenartigen Erze in Freiberg, Oker, Mansfeld — fallen bei Gegenüberstellungen fort, da es sich bei ihnen ja um Schwefelsäure als Nebenprodukt des Hüttenbetriebs handelt. Zum Vergleich mit den oben angeführten Ergiebigkeiten diene die Angabe, daß aus 100 kg Zinkblende etwa 75 kg Säure von 60° gewonnen werden.

c) Geschichtlicher Überblick über die Verdrängung des Schwefels durch die Schwefelmetalle.

Das Jahr 1838 bezeichnet nur den Anfang einer Abkehr von dem bis dahin allein gebräuchlichen Schwefel. Der Übergang vollzieht sich allmählich im Laufe des Jahrhunderts.

Das Schwefelrösten hatte viele technische und wirtschaftliche Vorzüge. Schwefel war ein Rohmaterial, das in bequemer herkömmlicher Weise in sehr einfachen Öfen von beliebigen Arbeitern behandelt werden konnte, während von den Schwefelmetallen jedes nach Art und Zusammensetzung anders bearbeitet werden mußte und deshalb eingearbeitete Arbeiter verlangte. — Außerdem waren die Öfen für die Bearbeitung des neuen Rohmaterials komplizierter und kostspieliger. — Die Röstgase der Pyrite waren ärmer an Schwefeldioxyd; infolgedessen ergab derselbe Kammerraum eine geringe Ausbeute.¹⁾ Um ein gleiches Quantum Schwefelsäure zu erzielen, wurde z. B. bei Pyriten etwa $\frac{1}{4}$ mal mehr Kammerraum gebraucht. — Mit der Armut der Röstgase hing gleichfalls zusammen, daß mehr Salpeter zu ihrer Oxydation nötig wurde; die Folge war, daß die Kammern infolge der vermehrten Salpeterdämpfe und der erhöhten Temperatur stärker abgenutzt wurden.²⁾ Die Qualität des Produkts aus Schwefelmetallen litt stark an Verunreinigungen, die aus dem Röstmaterial stammten, und, als Flugstaub mit dem Gasstrom mitgerissen, in die Säure gelangten. — Kurz, der Übergang zu den Schwefelmetallen brachte eine direkte Vermehrung des Anlagekapitals durch die neuen Öfen und eine indirekte infolge der geringeren

¹⁾ Nach Wagner, Chemische Fabrikindustrie, 1868, S. 583 ergaben
 theoretisch 100 Teile Schwefel 306,25 Teile Schwefelsäure
 praktisch 100 " " 302 " "
 " 100 " Schwefel in Pyrit 275—285 Teile Schwefelsäure.

²⁾ Wagner ebenda S. 598 heißt es, daß bei gehöriger Aufsicht ein Kammersystem damals (1868)

bei Pyritröstgasen	5—8 Jahre zu dauern pflegte
" Schwefeldämpfen	12—18 " " " "

Produktivität und Dauer der Kammern; er vergrößerte das Betriebskapital infolge des Mehrverbrauchs von Salpeter, vielleicht auch infolge von Erhöhung der Arbeitslöhne¹⁾; er verschlechterte das Produkt.

Nur die außerordentliche Preisdifferenz zwischen Schwefel und Schwefelkies konnte diese Nachteile aufwiegen. Der Preis für Schwefel im Pyrit betrug damals zwischen $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{2}$ des Schwefelpreises.²⁾

Als infolge des Einschreitens Englands der Schwefelpreis sich dem Pyritpreis wieder näherte, gaben viele Fabriken den ungenügend erprobten und durchgebildeten Betrieb mit Pyrit wieder auf.

Um 1850 hielt die Traubenkrankheit ihren Einzug in die weinbauenden Länder Europas. Als Mittel zu ihrer Bekämpfung wurde Schwefel verwandt. Die Folge war, daß die Schwefelpreise stark stiegen und eine Reihe von Fabrikanten gezwungen wurde, Pyritverbrennung einzuführen. Die Schwefelpreise hielten sich nun wechselnd auf ziemlicher Höhe, da neben anderen Verwendungen der Schießpulververbrauch stark zunahm. Eine ziemlich ausgedehnte Rückkehr zum Schwefel³⁾ machte sich vorübergehend Anfang der 70er Jahre geltend, als infolge der starken Nachfrage die Pyritpreise enorm stiegen. Heute werden in Europa die großen Massen von Schwefelsäure aus Schwefelmetallen hergestellt.

Nur zu bestimmten Zwecken, zu denen man chemisch reine

¹⁾ Belege über Vermehrung der Arbeitskräfte oder Lohnerhöhung liegen nicht vor.

²⁾ Nach Mactears Jahresberichten, 1868, p. 163 (zitiert bei Wagner, Chemische Fabrikindustrie, S. 583) kostete um 1868

1 to Schwefel in Form von Pyrit in England 4 £ 10 sh

1 „ sizil. Schwefels „ „ 6—7 £

³⁾ Diese stets vorhandene, wenn auch schwankende und nicht sehr umfangreiche Verwendung von Schwefel zur Schwefelsäuredarstellung verfehlte natürlich nicht, eine Vervollkommnung der sehr primitiven Schwefelöfen herbeizuführen.

Säure braucht, also besonders in der Pharmazie, bereitet man den Bedarf zum Teil aus Schwefel. Die Pyritsäure hat nämlich, wie schon hervorgehoben, den für manche Verwendungen hinderlichen Nachteil, daß sie stets mit allerlei Stoffen, besonders Eisen, verunreinigt ist. Verschiedene Apparatkonstruktionen dienen seit längeren Jahren dazu, mit mehr oder weniger Erfolg den Flugstaub zurückzuhalten. Die bedenklichste Seite der Pyritsäure ist der Arsengehalt, der fast stets in der rohen Schwefelsäure zu finden ist; denn die wenigsten Kiese sind arsenfrei. Für alle Verwendungen, die auch nur ganz indirekt zu Nahrungsmitteln Beziehung haben, ist Pyritsäure also ausgeschlossen. In den 90er Jahren kamen z. B. in England Arsenvergiftungen infolge von Brotgenuß vor, die sich schließlich auf Verwendung von arsenhaltiger Schwefelsäure zur Herstellung der beim Backen verwandten Kohlensäure zurückführen ließen. Diese Beispiele ließen sich vermehren. Obgleich es heute gelingt, die Gase technisch vollständig (also auch von Arsen) zu reinigen, ist große Vorsicht, namentlich bei Übergabe von Schwefelsäure in den Kleinkonsum (an Handwerker und für den Haushalt) immer noch sehr angebracht; denn Verwechslungen zwischen Rohschwefelsäure und arsenfreier Säure können schlimme Folgen für die Gesundheit der Abnehmer mit sich bringen.¹⁾

Je mehr die anfänglich hindernde technische Behandlung des neuen Rohmaterials fortschritt, desto mehr erhielt das ökonomische Moment der Wohlfeilheit eine Verstärkung durch die zunehmende

¹⁾ Es wäre deshalb vielleicht angebracht, wenn durch Ministerialerlaß bestimmt würde, daß im Detailhandel nur garantiert arsenfreies Fabrikat abgegeben werden dürfte. Der Preisunterschied ist bei kleinen Mengen ein sehr geringer (etwa 1—2 Pf. pro kg). Ein Fortschritt ist gemacht durch die Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 13. März 1906 (cf. Reichsanzeiger und Gesetz- und Verordnungsblatt f. d. Königreich Bayern vom 17. März 1906, Nr. 12), nach der von jetzt ab arsenhaltige Schwefelsäure und arsenhaltige Salzsäure unter die Gifte einzureihen und als solches beim Verkauf zu bezeichnen ist. Die Apotheken beziehen infolgedessen jetzt nur noch: rohe arsenfreie Schwefelsäure und chemisch reine Schwefelsäure.

Verwertung der Nebenprodukte und Abbrände. Wichtig wurde dies vor allem für die Fabriken, die ja auf Ankauf des Rohmaterials angewiesen sind.

An Nebenprodukten werden im Flugstaub und Kammer-schlamm einige seltene Elemente¹⁾ gefunden und hergestellt. Von merklichem Einfluß auf die Preisbildung sind diese Nebenbestandteile (nach Lunge) aber nicht.

Anders ist es mit der Verwertungsmöglichkeit der Abbrände.

Die Abbrände der kupferhaltigen Pyrite werden zur Kupferextraktion an die Hütten verkauft, oder, wie es vielfach in England der Fall ist, die Hütten liefern dem Schwefelsäurefabrikanten die Kupferkiese zur Abröstung und verlangen dafür nur die Bezahlung des verbrannten Schwefels. So wird es rentabel, auch aus ärmeren Erzen dieses mit dem Anwachsen der Elektroindustrie immer wichtiger werdende Metall zu gewinnen; die Bezahlung des Schwefelgehaltes hilft einen Teil der Kosten tragen.

In Deutschland sind für diese Art Kupferverwertung zwei Kupferwerke in Duisburg 1877 und in Hamburg 1882 gegründet worden. Nach Hasenclever (cf. Lunge, S. 1069) wird in Duisburg aus 1000 kg Rio Tinto Kiesabbränden gewonnen

610 kg Eisenoxyd, die seit 1898 in einem eigenen Hochofenwerk auf Eisen verarbeitet werden,

34 kg Kupfer,

0,0295 Silber,

0,001 Gold.

Wie schon aus dem eben angeführten ersichtlich ist, beginnt die Gewinnung des Eisens²⁾ aus den Abbränden wichtiger zu werden, seitdem es möglich geworden ist, aus den kupferhaltigen

¹⁾ Das Selen war bis vor kurzem fast nur für die Wissenschaft von Interesse, wird aber neuerdings für gewisse photographische Präparate, Selenzellen und Glasfärberei stark verlangt, Thallium wird für gewisse Arten optischen Glases verwendet. Ferner wird die Wiedergewinnung des bisweilen in den Kiesen enthaltenen Silbers und Goldes aus den Rückständen der Fabrikation in einigen Fabriken in Angriff genommen.

²⁾ Vgl. Wedding, Das Eisenhüttenwesen, 1907, S. 17 und 37.

Pyritabbränden den Schwefel bei der Kupferextraktion vollständig zu entfernen und die reinen Pyrits bis auf 1,5—1% Schwefel und darunter in den Abbränden abzurösten. Die deutschen Eisenhütten kaufen nur Abbrände auf, bei denen ein Schwefelhöchstgehalt von 1,5% garantiert ist.

Für die wenig verbrauchten deutschen Kiese ist die Abbrandverwertung erst seit kurzem aktuell.

Es ist nämlich jetzt ein Verfahren ausgearbeitet und in die Praxis übergeführt worden, daß das Zink in den Abbränden auslaugt, indem dieses zugleich zur Darstellung von Lithopone, einer weißen Anstrichfarbe, verwendet wird. Der Rückstand dieses Auslaugeprozesses ist im wesentlichen Eisenoxyd, das als brauchbares Rohmaterial den Hochöfen zugeführt wird. Die ungiftige Lithopone ist als Ersatz des giftigen Bleiweißes sehr in Aufnahme; die deutschen zinkhaltigen Kiese, deren Verwertung sich jetzt die Aussicht auf eine so lohnende Nebenproduktion eröffnet, sind augenblicklich begehrtes Rohmaterial. Jedoch sind ihre Fundstätten wenig reichhaltig, zum Teil sogar fast abgebaut, so daß die Zukunft trotz der günstigen Wendung keinen Aufschwung des Handels in deutschen Kiesen bringen wird.

Bei den Hütten kommt die Abbrändeverwertung nicht in Betracht, da ja umgekehrt bei ihnen die Schwefelsäureerzeugung eine aus sozial-hygienischen Rücksichten gebotene Nebenproduktion ist und die „Abbrände“ das Ziel der Produktion darstellen.

Die starke Verwendung der Abbrände zu metallurgischen Zwecken und die damit verbundene überaus günstige Preisgestaltung bewirken heute, daß die auf Ankauf von Rohmaterial angewiesenen Fabriken über die Schattenseiten der Pyritverwendung hinwegsehen. „Wenn man Rohschwefel zu dem gleichen Preise wie den Schwefel in Kies oder Blende beziehen könnte, so würde man sich keinen Augenblick bedenken, den ersteren vorzuziehen; selbst einen mäßigen Mehrpreis würde man sich gefallen lassen.“¹⁾

¹⁾ Lunge, 3. Aufl., I, S. 355.

Wenn also das Preisverhältnis zwischen Schwefelmetallen und Schwefel sich wieder einmal zugunsten des letzteren verschiebt, würden die Vorteile des Schwefelröstens sich geltend machen und ein Rückgang der Schwefelmetallverwendung eintreten. Und — wie in der Technik und im Wirtschaftsleben nichts unwandelbar ist — ist diese Frage, die man sich schon gewöhnt hat, für erledigt zu betrachten, heute, 1907, wieder aktuell geworden. In den Vereinigten Staaten ist es gelungen, die Schätze eines lange bekannten Schwefellagers in Louisiana¹⁾ —, das wegen sehr schwieriger geologischer Verhältnisse bisher nicht ausgebeutet werden konnte, durch eine ingeniiöse Methode H. Fraschs²⁾ zu heben. Es wird so produktiv gearbeitet, daß es möglich war, 1907 in Marseille Schwefel zum Preise von 65 £ pro to anzubieten, während der Preis für sizilischen Schwefel 100 £ betrug. In Hamburg, dem deutschen Haupthafen für iberischen Kies, ist eine Filiale für amerikanischen Schwefel gegründet worden. Für den in Deutschland verwandten iberischen Kies gestaltete sich das Verhältnis so: Die Kiespreise sind in letzter Zeit im Zusammenhang mit der Hochkonjunktur beträchtlich gestiegen, etwa um 30—50%. In Magdeburg kostete noch 1906 Pomaronkies, der etwa 48% Schwefel enthält, 19 Mk.³⁾, die Tonne Schwefel im Kies also etwa 40 Mk. Der amerikanische Schwefel wird in Hamburg für etwa 60 Mk. angeboten.

Wenn diese Preisverhältnisse von längerer Dauer sind, sich womöglich die Preise des Rohschwefels und Schwefels im Kies

¹⁾ Die äußerst interessanten Verhältnisse der beiden Schwefelproduzentengruppen in den Vereinigten Staaten und in Sizilien, und ihre Beziehungen zueinander, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, werden in vorzüglich informierender, anschaulicher Weise geschildert in dem auf der 30. Hauptversammlung (September 1907) des „Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands“ erstatteten Bericht des Direktors Wenzel. Der betreffende Abschnitt ist im Anhang abgedruckt.

²⁾ Hermann Frasch ist bereits als Erfinder eines guten mechanischen Röstofens in dieser Arbeit erwähnt worden.

³⁾ Nach Privatmitteilung 1907.

noch weiter einander nähern, darf man gespannt sein, welchen Verlauf dieses Ringen der amerikanischen Union Sulphur Co. mit der anglo-sizilianischen Schwefelgesellschaft und mit den iberischen Kiesgruben um die Herrschaft auf dem Schwefelsäurerohmaterialmarkt nehmen wird. Interessiert sind daran eigentlich nur die auf den Kauf von Rohmaterial angewiesenen Fabriken, die Hüttenproduzenten scheiden aus. Die Entscheidung — ob Schwefel, ob Schwefelkies — wird aber heute schwieriger zu treffen sein, als in den 40er bis 90er Jahren des vorangegangenen Jahrhunderts; denn heute wirken die Fragen der Abbrandverwertung, des in den Öfen steckenden Anlagekapitals komplizierend mit. Die Fabriken, die selbst Aktionäre einer Kupferhütte sind, — und das sind sehr viele und gerade die bedeutendsten — werden sich schwer von den Kupferkiesen dem Schwefel zuwenden können; die technischen Schwierigkeiten wären allerdings gerade bei diesen Fabriken keine großen, da sich die für spanische Stückkiese gebräuchlichen Rostbrenner leicht in — freilich primitive — Schwefelöfen umwandeln lassen. Anders ist es bei den Ofenkonstruktionen für staubartiges Material, wie sie vielfach für deutsche Kiese verwandt werden müssen.

Mit primitiven Schwefelöfen läßt sich aber heute auf längere Dauer nicht mehr arbeiten; die Konkurrenz würde bald zu den Öfen der vorgeschrittensten Technik führen. Es würden dann hierfür Kapitalinvestitionen nötig sein, die im Falle eines Steigens des Schwefelpreises die Rückkehr zu den Schwefelmetallen sehr erschweren würden. In der Tat erwartet man von den Amerikanern eine Preispolitik, die ein Festlegen von Kapital in solchen Schwefelöfen bezweckt, um dann die verringerte Anpassungsfähigkeit der Fabriken durch hohe Preise auszunutzen. Eine nachhaltig billige und reichliche Versorgung mit amerikanischem Schwefel wäre also die Vorbedingung für sein Einwirken auf den Schwefelsäurerohmaterialmarkt.

Der Übergang zu den Schwefelmetallen als Rohmaterial für die Schwefelsäurefabrikation war mit mancherlei technischen Nachteilen und Anforderungen verbunden, deren

hindernder Einfluß erst durch einen wirtschaftlichen Zwang gehoben werden konnte. Zwei Motive sind bei dieser Steigerung der Produktion durch Erweiterung des Rohmaterialgebiets maßgebend; sie treten gesondert oder vereint in Erscheinung:

1. Das privatwirtschaftliche Interesse an einem Verbilligen der Schwefeldioxyderzeugung.

2. Das volkswirtschaftlich-soziale Interesse an der Beseitigung der Schäden, welche durch die Röstgase der Schwefelmetalle verarbeitenden Hütten verursacht wurden.

Diesen beiden Zwecken wird dadurch entsprochen, daß sich an der Bearbeitung des schwerer zu erschließenden Schwefels der Metalle in steigendem Maße Arbeitskraft und Kapital beteiligen. Je mehr die Ofentechnik fortschritt, desto leistungsfähiger werden die Öfen, d. h. desto größer wird der Anteil des Kapitals am Produkt. In letzter Zeit tritt dieser Vorgang besonders deutlich in Erscheinung bei der Bearbeitung der in Staubform verwandten Rohmaterialien; bei den mechanischen Röstöfen wird ein großer Teil der menschlichen Arbeit durch mechanische Kraft ersetzt.

Durch die Eigentümlichkeit der Schwefelmetalle, zugleich das Rohmaterial für viele metallurgische Produkte und für die Schwefelsäure zu sein, weitete sich das Problem des Übergangs vom Schwefel zu den Schwefelmetallen zu einer Angelegenheit, die weit über die Grenzen der einen Schwefelsäureindustrie, große Erwerbszweige betraf. Die Hütten- und Schwefelsäuretechnik arbeiteten gemeinsam an einer glücklichen Durchführung der schwierigen Aufgabe, die Öfen beiden Zwecken, dem metallurgischen und dem der Schwefelsäureerzeugung anzupassen; gemäß dem größeren Selbstinteresse hat in Deutschland die Hüttentechnik (speziell die Freiburger Akademie) daran den Hauptanteil. Auch die Früchte werden ihnen gemeinsam zu teil, — den Schwefelmetall kaufenden Fabriken durch reichliche, unabhängige Versorgung mit einem rentablen und gut zu bearbeitenden Rohmaterial und den Hütten durch eine Nebenproduktion, die ihnen zum mindesten die aus den Entschädigungsklagen erwachsenden

Belästigungen und Ausgaben erspart, wenn nicht eine Nebeneinnahme gewährt. Für die gesamte Volkswirtschaft wurde dieser durch wirtschaftliche Notwendigkeit herbeigeführte technische Fortschritt ein vielfacher Gewinn, indem die chemische Industrie mit ihrem unentbehrlichsten Grundstoff reichlich versorgt werden konnte, und für die metallverbrauchenden Industrien der Vorrat des Eisen, Kupfer und Zink ergebenden Materials außerordentlich wuchs, und zwar wurde dieses alles erreicht durch die glückliche Vereinigung des hygienischen mit dem technischen und materiellen Fortschritt.

Kapitel III.

Die Steigerung der Produktivität des Anlagekapitals durch intensivere Arbeitsmethoden. Ersatz von Rohmaterial und Arbeit durch Kapital.

a) Rationellere Verwendung des Hilfsrohmaterials Salpeter. Gay-Lussac-Turm und Glover-Turm.

In den 30er Jahren beginnt die Extension des Gebiets der Schwefelsäurerohmaterialien. Daneben bildet sich seit den 50er Jahren allgemeiner das Bestreben heraus, das Anlagekapital durch bessere Durchbildung der Apparate produktiver zu gestalten und das Betriebskapital — an Rohmaterial und Löhnen — dadurch relativ und absolut zu ersetzen. Diese Entwicklung läßt sich bei den einzelnen Teilen des eigentlichen Bleikammerprozesses (i. e. exkl. Röstgaserzeugung) verfolgen.

Zur Minderung* des Salpeteraufwandes entstehen gänzlich neue Apparate, der Gay-Lussac-Turm und der Glover-Turm.

Salpeter ist für den Bleikammerprozeß ein unersetzliches und sehr teures Hilfsmaterial. Aus der Tabelle auf S. 69 zeigt das Beispiel A, daß die Salpeterkosten früher bisweilen sogar den Aufwand für Löhne, Kohlen, Generalkosten zusammen genommen übersteigen. Das war in den 50er—60er Jahren allgemein. Während man aber beim Posten Pyrit oder Schwefel keine, beim Posten Löhne schwerlich Einsparungen erzielen

konnte, war dies denkbar beim Salpeter. Von ihm war seit langem bekannt, daß er mit keinem seiner Bestandteile selbst in das Produkt überging, sondern nur die Rolle eines Überträgers des Sauerstoffs an das Schwefeldioxyd spielte und dann aus der Esse entwich. Wenn es also ermöglicht wurde, von dem Salpeter auch nur einen Teil wieder zu gewinnen, nachdem er seinen Zweck im Prozeß erfüllt hatte, war ein bedeutendes Ergebnis erzielt.

Der Salpeterverbrauch¹⁾ in deutschen Schwefelsäurefabriken um die Mitte 19. Jahrhunderts wird in den Lehrbüchern der Technologie verschieden angegeben.

Auf 6—9% Salpeter bei Verwendung von Schwefel

„ 9—14% „ „ „ „ Pyriten.

In einigen Fabriken wurden Vorschläge, die eine Ersparnis an Salpetersäure bezweckten, praktisch durchgeführt; keiner hat eine mehr als lokale Bedeutung erlangt. Das allgemeine Interesse der Fabrikanten hierfür wurde erst erregt, als die Teuerung des Salpeters (1868—1870)²⁾ eine Notlage heraufbeschwor. Schon 1867 hatte Clemens Winkler auf einen Apparat zur Wiedergewinnung der Salpetergase hingewiesen, der 1827 von Gay-Lussac vorgeschlagen worden war, aber wenig Beachtung

¹⁾ Der Salpeterverbrauch wird in Prozenten des verbrannten Schwefels angegeben.

²⁾ In den Rapports du Jury, Paris 1900, findet sich auf S. 22 ein Diagramm, das die Preiskurve des Salpeters von 1869—1900 nach den Durchschnittspreisen von Dünkirchen pro 100 kg aufzeigt. Die Kurve zeigt bedeutende Schwankungen (Preise wohl in Franks?)

		Maximal	Minimal
	1869	43,25	33,50
	1870	42,50	35,10
sinkend bis	1876—77	32,10—38,50	27,00—26,40
Höhepunkt	1879—80	47,25	31,00—32,50
unter Schwankungen sinkend bis	1900	21,10	17,75
tiefster Stand	1898	18	16,75

Salpeter ist darnach stets mindestens 100 mal teurer als Schwefel im Pyrit.

gefunden hatte. Sogar in der Schwefelsäurefabrik von Chauny, für die Gay-Lussac damals von der St. Gobain-Gesellschaft als konsultierender Chemiker angestellt war, wurde der Koksturm 1877 eingeführt. Trotz der bedeutenden Vorteile, die der Turm mit sich brachte, — denn es gelang mit seiner Hilfe, wirklich einen Teil der Salpetergase im Betriebe zu erhalten — folgten nur wenige Fabriken dem Beispiel von Chauny, von diesen wenigen setzten ihn einige wieder außer Betrieb. Ein Beweis, wie schwer sich bisweilen der technisch und auch wirtschaftlich bereits mögliche Fortschritt durchsetzt, wenn er nicht dem privat-ökonomischen Interesse der Praxis dringlich gemacht wird. Es muß zugegeben werden, daß die Anpassung des Gay-Lussac an die individuellen Verhältnisse des einzelnen Betriebs wie alle Neuerungen Schwierigkeiten verursachte. Da man aber noch mit Vorteil nach der alten Methode produzieren konnte, bemühte man sich nicht ernstlich, dieser Schwierigkeiten Herr zu werden, und kalkulierte die Vorzüge, die der Gay-Lussac bringen sollte, ungünstig.

Solch ein Zwang war in der Tat der Anlaß gewesen, aus dem der Gay-Lussac-Turm zuerst in Deutschland eingeführt wurde, noch ehe die Salpeterteuerung allgemein dazu trieb und zwar in den Freiburger Hütten. Die Entschädigungskosten für Rauchschäden¹⁾ nötigten hier zu einer Schwefelsäurefabrikation, um das Entweichen der schwefligen Säure (SO_2) in die Luft möglichst zu mindern; ihr Ertrag aber brachte kaum die Produktionskosten auf. Um aus diesen ewigen Nöten herauszukommen, riet Gerstenhöfer zu dem Versuch mit dem Turm, mit dessen Hilfe vielleicht die Betriebskosten herabgingen. 1865 wurde dieser erste deutsche Gay-Lussac erbaut und mit Vorteil in Gang erhalten. 1867 beginnt die Wissenschaft sich mit dem Turm zu beschäftigen; von etwa 1870 ab bürgert er sich allgemeiner in der Praxis ein.

¹⁾ Über Hüttenrauchentschädigungen cf. das vorangehende Kapitel 2 des II. Abschnitts, S. 39 ff.

Die Wirkung des Absorptionsturms von Gay-Lussac beruht auf der Tatsache, daß die Salpetergase (die „nitrosen“-Gase) durch starke Schwefelsäure absorbiert werden. „Er besteht aus einer am Ende des Kammersystems angebrachten, mehr hohen als weiten Kammer (einem Turm), deren Wände aus einem der Schwefelsäure widerstehenden Material (i. e. Blei) gemacht sind, und deren Inneres mit einem Materiale gefüllt ist, welches eine sehr große Oberfläche gewährt. Dadurch wird ein von oben in den Turm gelangender Strahl von Schwefelsäure in kleine Tropfen verteilt; zugleich wird dadurch die lockere Füllung des in dem Turm aufsteigendem Gasstroms in viele Strahlen zerteilt, und um so mehr die Berührung des Gases mit den Schwefelsäuretropfen und der die Oberfläche des Füllungsmaterials bedeckenden Säure befördert.“¹⁾

Salpeterersparnisse, also eine Verminderung des Betriebskapitals, waren von Anbeginn an vorhanden. Die „nitrose“-Säure aus dem Gay-Lussac wurde — (meist in Kochtrommeln mit heißem Wasser) — von den Salpetergasen befreit, und dieses salpetrige Wasser dann von neuem zusammen mit der Neubeschickung von Salpetersäure²⁾ in die Kammern eingeführt. Auf

¹⁾ Cf. Lunge, I, S. 508. Die heute gebräuchlichen Maße gibt Georg Lunge (ebenda S. 510) an, wie folgt: „Die Dimensionen des Gay-Lussac-turmes richten sich notwendigerweise nach denjenigen des Kammersystems. Man kann seinen Kubikinhalt im Minimum auf 1% von demjenigen des Kammersystems annehmen“, doch hat man auch heute Türme von 3–4% Kubikinhalt. Bei Betrieb mit Kiesen soll er für ein System von 4000 bis 6000 cbm einen Durchmesser von 1,8 m und eine Höhe von 15–18 m haben, für ein System von 2000–3000 cbm einen Durchmesser von 1,2–1,5 und eine Höhe von 12–15 m haben. Bei Betrieb mit Rohschwefel genügt eine Höhe von 8 m. Die Koke ist heute vielfach ersetzt durch anderes Material, z. B. Steinzeugzylinder.

²⁾ Dies war das in Deutschland üblichere Verfahren; hier wurde nämlich meist die Salpetersäure auf sogenannte Kaskadenapparate in den Kammern geleitet; über die einzelnen Kaskaden träufelte sie hinab und verdunstete. — In England führte man die Röst- und Salpetergase zusammen in die Kammern. Der Salpeter wurde vorher in Töpfen im Röstofen zersetzt.

solche Weise konnte ein großer Teil der Salpetergase seinen Zweck im Betrieb mehrere Male erfüllen. Wesentlich war ferner, daß in den Kammern eine reichliche Salpetermenge zirkulierte, dadurch der Betrieb bei geringeren Salpeterkosten ein intensiverer wurde und der gleiche Kammerraum ein größeres Quantum Schwefelsäure lieferte (oder, wie es in den Technologien heißt: „an Kammerraum gespart“ wurde).

Ein unleugbarer Nachteil des „Gay-Lussac“ war die notwendige Konzentration der zur Absorbierung verwandten Säure, die einen beträchtlichen Verbrauch an Heizmaterial hervorrief; eine besonders lästige Zugabe bei Fabriken, die für ihren Bedarf nur die wenig konzentrierten Säuren brauchten, wie z. B. die Soda- und Düngerfabriken. Zu seiner eigentlichen Wirksamkeit gelangte der Gay-Lussac-Turm daher erst durch eine andere ergänzende Erfindung der englischen Schwefelsäurepraxis, durch den „Gloverturm“, der unter anderen Zwecken auch dem der Säurekonzentration diene.

Der Schwefelsäurefabrikant John Glover in Wallsend-on-Tyne arbeitete seit 1853 an einem Apparat, der in erster Linie dazu dienen sollte, Schwefelsäure, die mit Salpeterverbindungen vermengt war, zu denitrieren. 1864 stellte er diesen Turm auf, dessen Konstruktion bis auf heute wenig abgeändert worden ist. Da Glover sich seine Erfindung nicht patentieren ließ, sie aber seinen Fachgenossen am Tyne bereitwillig zeigte und erklärte, wurde sie zwar 1868—1870 am Tyne allgemein eingeführt; sie blieb aber im übrigen unbekannt, da der wohlthätige publizierende Einfluß der Patentveröffentlichung fehlte. Erst Georg Lunge, der schon 1865 den Turm bei Glover gesehen hatte, beschrieb ihn 1871 in dem weit und breit gelesenen Dingerschen Polytechnischen Journal. Nach einigen Zweifeln (z. B. bei Bode) an seine wirkliche Zweckmäßigkeit, erlangte der Gloverturm die fast einstimmige Anerkennung der wissenschaftlichen Autoritäten und verdrängte allmählich bis auf wenige Ausnahmen die früher zur Denitrierung üblichen Kochtrommeln und anderen Einrichtungen.

Der Gloverthurm ist gleichfalls „eine mehr hohe als weite“ Bleikammer, „sie ist im Innern zum Schutz des Bleis mit säurefesten Steinen ausgekleidet und mit Flintsteinen gefüllt“. ¹⁾ Wieder soll die Füllung, wie beim Gay-Lussac, eine möglichst große Oberfläche bieten. Die Wirkung des Glover beruht darauf, daß heiße Röstgase 1. nitrose Säure von ihren Salpetergasen befreien, 2. schwache Säure konzentrieren. Aus einem auf der Höhe des Turms befindlichen Bassin fließt die Säure hinab, während die heißen Röstgase direkt aus dem Ofen von unten in den Turm eintreten und der Säure entgegenströmen. ²⁾

Der Turm dient vor allem zwei Zwecken: der Denitrifikation der Nitrose und der Konzentration der Kammersäure. Außerdem liefert er Dampf, indem er das Wasser der Säure zum Teil verdampft und es zusammen mit dem Gasstrom in die Kammern schickt. Ferner kühlt er die ihn durchströmenden Röstgabe ab. Je nachdem er denitrieren, konzentrieren oder diese beiden Aufgaben zugleich erfüllen soll, wird in das Deckenreservoir Nitrose, Kammersäure oder eine Mischung beider Säuren gepumpt.

Die Leistung eines Gloverturms veranschaulicht das von Bode ³⁾ in seiner Preisschrift über den Gloverthurm gegebene Beispiel:

¹⁾ Jurisch, S. 141.

²⁾ Der Querschnitt des Turms wurde wechselnd, viereckig, oval, oblong usw. gewählt, neuerdings gibt man der runden Form den Vorzug. Für die Größe gibt es (nach Jurisch) keine feste Regel, sie schwankt zwischen 0,9—2,77% des Kammerraums. Lunge gibt an, daß erfahrungsgemäß eine Höhe von 6—7,5 m nicht überschritten werden dürfte. (Jurisch, S. 150, 151, Lunge, I, 595). Heute stellt die Praxis viel höhere Türme (z. B. 15 m) auf. Im allgemeinen ist man der Ansicht: „je höher, desto besser.“

³⁾ Bode „Über den Gloverthurm“ 1876 i. d. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes in Preußen.

Tägliche Leistung eines kleinen Gloverturms.

Verwendung	Durchschnittliche Konzentration auf Säure von 60° Bé.	Wasserverdampfung	Kohlenersparnis	Röstgasabkühlung	Denitrirung
a) nur zur Konzentration . .	2380 kg	610 kg	75 kg	} von etwa 170° auf etwa 35°	—
b) Konzentration u. Denitrirung . . .	2030 kg	455 kg			vollständig

Es muß ausdrücklich hervorgehoben werden, daß dieser Glover unter sehr ungünstigen Verhältnissen arbeitete. Die Rentabilität eines Gloverturms ist nämlich abhängig von der Temperatur der eintretenden Röstgase¹⁾; für einen lohnenden Betrieb wird als ihre Mindesttemperatur 200° C angenommen (in dem angezogenen Beispiel betrug die Temperatur nur 170°).

Die von einem Gloverturm produzierte Säure beträgt etwa 16%²⁾ der vom Gesamtsystem erzeugten.

Allein die Gloversäure hat den unvermeidlichen Nachteil, daß sie stets verunreinigt ist mit Eisen (bisweilen 0,05%) und Arsen; außerdem mit anderen Bestandteilen, je nach der Widerstandsfähigkeit der Turmfüllung. Dadurch war die Gloversäure anfänglich unbrauchbar für eine weitere Konzentration in Platin-kesseln (die Verunreinigungen bilden Krusten). Jetzt kann sie in Eisengefäßen weiter konzentriert werden (nach Krells Verfahren). Ohne Reinigung verwendbar ist die Gloversäure für die Superphosphat- und Sodafabrikation.

¹⁾ So ist z. B. bei schwefelarmen Erzen der Glover unrentabel, man ist dann auf die alten Kochtrommeln usw. angewiesen,

²⁾ Lunge, 3. Aufl., I, S. 591 und 592; hier wird ein Beispiel angeführt, nach dem ein Kammersystem 17,5% mehr Säure produzierte als vorher ohne Turm.

Die praktischen Erfolge veranschaulicht folgende Übersicht der Ergebnisse in einer großen englischen Fabrik. Hier verteilen sich die Herstellungskosten für 1 to 60grädige Säure folgendermaßen:

Ausgaben	A (ca. 1872) Ohne Türme, bei Verwendung von norwegi- schem Kies	B (1873) Mit Türmen, bei Verwendung v. norwegischem Kupferkies	C (1876) Mit Türmen, bei Verwendung von spanischem Kupferkies
1. Pyritquantum	0,98 to mit 0,42 to Schwefel à 1 £ 3 sh 6 $\frac{1}{2}$ d = 1 £ 3 sh	0,84 to mit 0,38 to Schwefel à 1 £ 5 sh 6 d = 1 £ 1 s 4,4 d	0,76 to mit 0,36 to Schwefel à 19 sh = 14 sh 4 d
2. Salpeter	0,0393 to à 16 £ = 12 sh 7 d	0,172 to à 12 £ = 4 sh 1,54 d	0,0145 to à 11 £ = 3 sh 2,28 d
3. Kohlen	0,125 to à 4 sh = 6 d	0,171 to à 10 sh = 1 sh 8,52 d	0,25 to à 4 sh = 1 sh
4. Löhne	7 sh 5 d	6 sh 9,5 d	(nur für den Schwefelsäure- betrieb) 3 sh 6 d
5. Generalkosten u. Reparaturen	2 sh	1 sh 10,5 d	5 sh
Summe:	Nach Abzug des Erlöses f. Bisulfat ca. 2 £ 4 sh	ca. 1 £ 15 sh 10 d	ca. 1 £ 3 sh 7 d
100 kg H ₂ SO ₄ in Form von 60° B kosten (ohne Kon- zentration)	4,4 Mk.	3,60 Mk.	2,37 Mk.

Die Hauptbedeutung des Gay-Lussac und des Glover für die Betriebsökonomie wird durch den Minderaufwand an Betriebskapital gemessen, der durch die von ihnen beiden gemeinsam erzielte Wiedergewinnung der Salpetergase erreicht wird.

Der Salpeterverbrauch ist auf etwa 3—1% auf 100 kg verbrannten Schwefels¹⁾ herabgegangen, je nach örtlichen Bedingungen.

Dazu kommt als weitere Minderung der Betriebskosten die durch den Glover herbeigeführte Kohlenersparnis bei der Wasserdampferzeugung für die Kammern; sie beträgt (nach Jurisch) etwa 40% der sonst zum Betrieb des Systems erforderlichen Menge.

Das Anlagekapital erfährt durch die Türme eine Steigerung, — konkrete Beispiele für das Maß dieser Steigerung fehlen, und Angaben sind schwer zu machen, da die Kosten der Türme von vielen veränderlichen Momenten — Größe, Form, Bleipreis, Löhne usw. — bestimmt sind. Einen Anhalt gewähren immerhin die Tabellen III und IV des Anhangs; danach ist der Kostenzuwachs für Turmfüllung (Tabelle III) und Blei (Tabelle IV) beträchtlich.

Freilich zeigt sich an anderer Stelle eine Ersparnis an Anlagekapital. Es wird nämlich ersetzt durch den Glover a) Kühlvorrichtungen für die heißen Röstgase, die bei ihrem Eintritt in die Kammern nicht eine Temperatur über 90° C und nicht unter 60° haben dürfen. b) ein Teil der Konzentrationsapparate für die Konzentration der Säure von 50° auf 60° R.

Sodann aber bewirken beide Türme gemeinsam, daß in einem Kammersystem von gegebener Größe ein größeres Quantum an Schwefelsäure, oder — was das gleiche besagt — ein gegebenes Quantum Schwefelsäure in einem kleineren Kammer-

¹⁾ Der Salpeterverbrauch richtet sich hauptsächlich nach der Art des verwandten Rohmaterials; er ist verschieden je nach dem Schwefeldioxyd-gehalt der Gase aus Schwefel, Pyrit, Gasreinigungsmasse, Zinkblende usw. Es geht also nicht an, ohne Berücksichtigung dieser Verhältnisse den Salpeterverbrauch einer bestimmten Fabrik als hoch oder niedrig zu beurteilen, und davon weiterschließend den Betrieb für gut oder schlecht geleitet zu erklären. — Von weiterem Einfluß auf den Salpeterverbrauch sind die Temperaturverhältnisse; er ist bei Wärme größer, bei Kälte geringer.

system hergestellt werden kann. Die auf diese Weise durch den Gay-Lussac erzielte Ersparnis¹⁾ wird auf $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ des Kammer-
raumes angegeben, die des Glover (infolge der Eigenproduktion
an Säure von etwa 16% auf etwa $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{5}$).

b) Verbesserungen und Neuerungen bei den Bleikammern.

Das Bleikammerverfahren trug an der Last eines sehr großen Anlagekapitals durch die aus Blei gefertigten Kammern. Es lag nahe, daß man einen Minderaufwand zunächst in einem Wechsel des Materials zu verwirklichen strebte. Für das kostspielige Blei sollte ein ebenso widerstandsfähiger Ersatz geschaffen werden. Derartige Vorschläge begegnen bereits in den frühesten Zeiten des Bleikammerverfahrens. Chaptal berichtet z. B. schon von dem Mißerfolg, den er bei der Errichtung einer Kammer aus Ziegeln hatte. Es werden weiter Versuche gemacht, Gutta-percha, Granit, Sandstein, Glasplatten zu benutzen, — Versuche, die immer zur Rückkehr zum Blei zwangen. Seit 1870 widmen sich die Fachkreise der Frage der vorteilhaftesten Qualität und Legierung des Blei. Sie scheint durch Georg Lunge umfassende Untersuchungen (veröffentlicht in der Zeitschrift für angewandte Chemie, 1892) zu einem Abschluß gelangt zu sein. Das End-
ergebnis bezeichnet reinstes Weichblei als das günstigste Material für alle Teile des Systems, abgesehen von den heißesten Blei-
konzentrationspfannen, in denen die Temperatur bisweilen über 200° C²⁾ steigt; hier ist geringer Kupferzusatz (0,1—0,2%) an-
gebracht.

Über diese Bemühungen, eine Verbilligung der Produktion herbeizuführen durch Verwendung eines weniger kostspieligen Materials treten von Anfang an Bestrebungen, dieses Ziel durch eine möglichste Ausnutzung des Raumes zu erreichen.

Auch auf diesem Gebiet war es schließlich wieder die

¹⁾ Nach Lunge, 3. Aufl., I, Kap. 6, S. 506—596.

²⁾ Nach einer Privatmitteilung (1908) soll das praktische Maximum 170° betragen.

Wissenschaft, die der Praxis die Handhabe bot, die Produktivität des Anlagekapitals zu heben.

Anfänglich und bis in die Mitte des 19. Jahrhunderts bewegte man sich ganz in empirischen Bahnen, auch bei der Wahl der Form und Größe der Kammern. Die größte Verschiedenartigkeit herrschte auf diesem Gebiet. Die anfänglich sehr kleinen Bleikammern (Roebeck in London 1746: 6 Fuß jede Seite; Ratcliffe bei Manchester 1799: $3,6 \times 3$, $6 \times 3,3$ m) konnten beliebige Dimensionen annehmen, als das umständliche Zinnblei-löten durch die dauerhaftere und bald bequemere „soudure autogène“ ersetzt wurde. Dieses Zusammenschmelzen zweier gleichartiger Metallplatten mit der Eigensubstanz durch die Hitze der Wasserstoffflamme war 1838 durch den Belgier Debassyns de Richmond erfunden und seit etwa 1845 bei der Bleiarbeit angewandt worden. In Deutschland wurde von dieser Erfindung indes erst 1859 zum erstenmal und zwar in Oker Gebrauch gemacht.

Inzwischen war von Frankreich ausgehend eine wichtige Neuerung eingeführt worden. In der Fabrik von Chauny hatte man 1834 zum erstenmal den Gasstrom durch mehrere Kammern nacheinander strömen lassen und hatte auf diese Weise ein besseres Ausbringen erzielt. Damit wurde dem Prinzip der Erhöhung der Reaktionsfähigkeit durch möglichste Mischung der Gase, wenn auch wohl kaum mit Bewußtsein, Einlaß geschaffen.

Die Kammergröße dehnte sich von etwa 300 cbm Inhalt pro Kammer zu Beginn des Jahrhunderts, auf etwa 1000—1500 cbm pro Kammer um die Mitte des Jahrhunderts, bis auf bisweilen 4000—5000 cbm heutzutage.

Diese Zunahme der Kammerdimensionen war begleitet von einer Zunahme der Produktion bei relativ geringerem Kapitalaufwand. Denn der Kammerinhalt wuchs ja in der dritten Potenz, die Bleioberfläche nur in der zweiten. Doch kam man schließlich von einem gewissen (überall den örtlichen Verhältnissen nach verschiedenen) Punkt an auf einen relativ ab-

nehmenden Ertrag. Clemens Winkler¹⁾ bezeichnet die oben angegebene GröÙe 4000—5000 cbm als „bereits die als zulässig erkannte Grenze erreichend, ja überschreitend.“ Aus diesen Worten läÙt sich bereits entnehmen, daÙ man an ein exaktes Ergebnis über das „Optimum“ der KammergröÙe noch nicht gelangt ist. Georg Lunge schreibt dazu (3. Aufl., I, S. 399): „Es existiert jedenfalls eine Grenze für die GröÙe des ganzen Systems, aber gerade darüber, wo sie sei, herrscht große Meinungsverschiedenheit.“

Diese Unsicherheit setzt weniger in Erstaunen, nach einer Vergegenwärtigung der praktischen Verhältnisse.

Es enthalten die günstigsten Röstgase:

aus Pyriten	aus Blende
8,59 Vol. $\%$ Schwefeldioxyd	8,12 Vol. $\%$ Schwefeldioxyd,
9,87 „ „ Sauerstoff	9,69 „ „ Sauerstoff. (

Die untere Grenze für einen rentablen Betrieb ist bei etwa 4 Vol. $\%$ SO_2 in den Röstgasen erreicht. Zwischen diesen beiden Grenzen kommen aber je nach der Natur des verbrannten Materials Gehalte vor, die sogar auch innerhalb einer und derselben Sorte schwanken können. — Außerdem ist zu berücksichtigen, daÙ innerhalb gewisser Grenzen, durch vermehrten Salpeterverbrauch nur ein kleinerer Kammerraum nötig wird. — Dazu kommen klimatische und andere Verschiedenheiten.

Die Praxis zeigt denn auch eine außerordentliche Mannigfaltigkeit in GröÙe und Anordnung der Systeme.²⁾ Einige

¹⁾ Clemens Winklers Vortrag „Die Entwicklung der Schwefelsäurefabrikation im Verlauf des scheidenden Jahrhunderts“ (Ztschr. f. angew. Chemie, 1900, S. 731 ff.).

²⁾ Eine eingehendere Beschreibung der Bleikammern sei hier eingefügt:

Die Bleikammern stehen auf einem Gerüst einige Meter über der Fabriksohle, unter ihnen ist Raum für das Pyritmagazin oder auch für

moderne Beispiele aus besten Fabriken mögen das illustrieren (s. Tabelle S. 75).

Eine ähnliche Verschiedenartigkeit der Ergebnisse tritt bei einem Vergleich der Leistungen mehrerer Bleikammersysteme zu Tage, wie aus der Tabelle auf Seite 76 ersichtlich ist. Die eigentliche Leistungsfähigkeit eines Bleikammersystems wird meist bestimmt nach dem pro Kilogramm Schwefel gebrauchten Kammerraum oder nach dem pro Kubikmeter Kammerraum produzierten Quantum Säure; in beiden Fällen wird der Inhalt sämtlicher Kammern als ein Ganzes betrachtet.

Öfen. Der Kammerboden hat einen aufgebogenen Rand; die Wände sind nicht direkt an ihn angefügt, sondern „hängen“ mit den unteren Rändern in den umrandeten Boden hinein. Der luftdichte Abschluß wird durch die den Boden in 20—30 cm dicker Schicht bedeckende Säure gebildet. Die Seitenwände und die Decke werden durch die Holzbalkengerüste gehalten. An den Seiten der Kammer befinden sich in bestimmten Abständen die Temperaturmesser (Thermometer) und die Vorrichtungen, den Kammern Säureproben zu entnehmen. Außerdem sind oft Fenster, d. h. Glasscheiben von 20—25 cm angebracht, um die Farbe der Kammerngase zu beobachten und sich so über den Salpeterdampfgehalt leicht zu orientieren. Die Salpeterdämpfe werden in die erste Kammer eingeführt. Eine sehr gebräuchliche Art der Zersetzung der Salpetersäure war die Aufstellung von Kaskadenapparaten in der ersten Kammer, über welche die Schwefelsäure fein zerteilt herabfloß.

Diese und ähnliche Vorkehrungen sind in unserer Zeit in den besten Fabriken durch den Glover ersetzt. Man läßt die Salpetersäure mit der Nitrose zugleich hinabträufeln. In alle Kammern, ausgenommen die letzte, strömt Dampf ein, der zum Teil schon im Glover, zum Teil in einem besonderen Dampfkessel erzeugt wird.

In den Kammern vollzieht sich der eigentliche Schwefelsäurebildungsprozeß aus Schwefeldioxyd, Sauerstoff (durch Salpetergase, Stickstoffoxyde vermittelt) und Wasser. Die chemisch-theoretischen Erörterungen über diese Vorgänge sind bis heute nicht zu einem definitiven Abschluß gelangt. — Das Produkt der Bleikammern, die Kammersäure von 50—55° Bé, wird zum Teil auf den Glover gepumpt, zum Teil sofort zu Fabrikationszwecken weiter verwandt.

Name der Fabrik	Zahl der Kammern	Kammerdimension in Meter	Gesamtinhalt des Systems in Kubikmeter	Bemerkungen
Tennant in Hebburn-on-T.	3	jede 6 br., 5,25 h.; 35,5 l. (Grundfläche = 213 qm)	ca. 4500	Es sind mehrere derartige Systeme vorhanden, pro System 18 Kiesbrenner von je 335 kg täglich Beschickung.
Rhenania (1902)	4		i. g. 7250	Mehrere Systeme von zwei sehr großen Hauptkammern; daneben andere Anordnungen.
Oker (1902)	3	br. h. I. Kammer: 8 6,5 35 II. " 8 6,5 30 III. " 5,5 5,25 30,2	i. g. 5289	Bestes von 5 Kammer-systemen, die untereinander verschieden sind.
Franz. Fabriken, Kuhlmann (1900)	5		6000	Cf. Pierron „Über die Industrie der Schwefelsäure“, Zeitschrift. Chem. Industrie, 1900, Nr. 19.
Vieille Montagne Malétra	4		6000	
St. Gobain	3			
Eine französische Fabrik	3			
„Einige große Fabriken“	1	4000	4000	Arbeitete durchaus rentabel.
Ein amerikanisches System	9—11	von je 1000—1200		So in Lunge, 3. Aufl., I, S. 399 angeführt.
	12	je von 7,25 m Länge		Von Lunge (cf. 3. Aufl., I, S. 400) gesehen.

Ortsbezeichnung	pro Kilo- gramm Schwefel im Pyrit wurden gerechnet in 24 Stunden Kammer- raum Kubikmeter	1 cbm Kammer- raum pro- duziert in 24 Stunden Monohy- drat Kilo- gramm	Bemerkungen
Ältere Angaben:			
Deutsche Fabriken nach Bode (1872)	1,85		bei 4,75% Salpeter- verbrauch
Englische Fabriken 1864 (nach Lunge)	1,7—1,5		für 30% igen irlän- dischen Kies
Englische Fabriken bei Tennant, Hebburn-on- Tyne	1,24		
Südfrankreich 1866 (Lunge)	1,66		
Nordfranzösische Fabriken 1878 (Lunge)	1,09		
Neuere Angaben:			
Deutsche, gutgeleitete Fa- briken (nach Niedenführs Angabe 1902)	1,2	2,34	französischer Maxi- malraum od. Min- destproduktion
Rhenania (1902)			
Französ. Fabriken (Pierron 1900) als Minimal- produktion	1,2	2,34	
Französischer Intensivbe- trieb (Benker)	0,7	3,6—4,2	bei bedeutendem Salpeteraufwand
Heute i. Deutschland (1907) ¹⁾ (besonders in Tangen- tialkammersystem)		3,8—6,3	bei normalem Sal- peterverbrauch

Es ist hinzuzufügen, daß die in Deutschland bis vor kurzem übliche niedrigere Produktivität pro Kubikmeter Kammerraum nicht auf eine technische Inferiorität gegenüber englischen und

¹⁾ Privatauskünfte 1907 und 1908; vgl. auch Ost, Lehrbuch, 6. Aufl., 1907, S. 56.

französischen Fabriken schließen läßt; vielmehr hängt dies damit zusammen, daß nach allgemeiner Erfahrung bei intensiverem Betrieb die Dauer der Bleikammer eine kürzere ist. Die deutschen Fabrikanten zogen meist das geringere Ausbringen verbunden mit langsamerer Amortisation dem umgekehrten Fall vor. Bei dem in Frankreich und England häufigen angestregten Betrieb pflegt eine Kammer 8—10 Jahre zu arbeiten, in Deutschland und sonst auf dem Kontinent 20 bis sogar 30 Jahre. In England und Frankreich erzielt die Betriebsweise aber mit demselben Kammerraum etwa das doppelte Ausbringen als in Deutschland.

Bei Erkundigungen im Jahre 1907 pflegte jedoch in Deutschland die Scheu vor der intensiven Inanspruchnahme der Kammern sehr nachgelassen zu haben. Ursache war eine technische Verbesserung der Wasserezufuhr in die Kammern, die wie so viele andere durch die Konkurrenz mit dem Kontaktverfahren veranlaßt war, und deren Verbreitung durch die wachsenden Ansprüche der Hochkonjunktur begünstigt wurde. Beim Intensivbetrieb wurde nämlich das Kammerblei durch die sehr stark erhöhten Temperaturen angegriffen. Heute wird diese Temperaturerhöhung ausgeglichen durch die Einführung von Kaltwasserzerstäubung an Stelle des heißen Dampfes. So ist trotz intensiven Betriebes eine Schonung und lange Dauer der Kammern ermöglicht.

Die eben angeführte Tabelle erwies ferner eine bedeutende Zunahme in der Produktivität des Kammerraumes, wenn man die älteren Angaben mit den neueren vergleicht. Es ist das Eindringen der wissenschaftlich-technischen Methode in die Betriebsführung, die sich darin zeigt. — Die von Reich 1858 begonnenen und von vielen anderen fortgesetzten gasanalytischen Untersuchungen bezeichnen, wie schon oft hervorgehoben, den Anfang des rationellen Betriebs in der Schwefelsäurepraxis. Ihnen schließen sich weitere Spezialuntersuchungen über die chemische und physikalische Natur der Schwefelsäureerzeugung in den Kammern an. Diese Untersuchungen führten zwar nicht

zu einer gültigen Erklärung des Schwefelsäurebildungsprozesses in den Bleikammern, aber sie gaben die Grundlage für Neukonstruktionen, die einerseits völlige Umänderungen, andererseits einen teilweisen Ersatz der Kammern bezweckten. Der ökonomische Anlaß war, wie auch bei den vorerwähnten Bestrebungen, das Bemühen, das bedeutende Anlagekapital durch gesteigerte Produktivität relativ zu mindern. Es sollte dies hier erreicht werden durch Apparate von bei gleichen Leistungen kleineren Dimensionen, d. h. also, durch Ersparnis an Bodenfläche, Gebäuden und Material. Hier seien nur die beiden wichtigsten und erfolgreichsten erörtert.

1. Der Lunge-Rohrmannsche Plattenturm¹⁾, der 1886 zum erstenmal ausgeführt wurde, nutzt außer dem Prinzip der möglichst Gasmischung die Tatsache aus, daß die Hauptmenge der Schwefelsäure sich an Oberflächen bildet. Er liefert einen großen Teil des vom Gesamtsystem produzierten Säurequantums; dabei beansprucht er aber sehr wenig Bodenfläche, — bei dem beschränkten Raum älterer Fabriken gewiß ein Vorzug. Der Turm wurde 1891 zuerst in Lukawetz in Böhmen als teilweiser Ersatz für Bleikammern eingeführt. Er soll zwischen die Kammern geschaltet werden, nicht aber die Kammern ganz ersetzen.²⁾

¹⁾ Der Plattenturm birgt in seinem Bleimantel eine große Zahl Etagen, die aus runddurchlöcherten Tonplatten zusammengesetzt sind. Die Platten sind so geordnet, daß die Löcher der oberen Patte stets auf die Zwischenräume zwischen vier Löchern der unteren Platte treffen. Die Oberflächenform ist zu kompliziert, um hier genauer angegeben zu werden; vergleiche hierüber Lunge I, S. 422 ff. Es wird durch diesen Apparat erreicht eine äußerste Verteilung des unten entstandenen Gasstroms und eine feinste Zerstäubung der oben herabkommenden verdünnten Säure. Im Fall von oben dem Gasstrom verdünnte Säure entgegenkommt, dient er zur Bildung von Schwefelsäure. Er kann aber auch mit den entsprechenden Umänderungen als Gay-Lussac oder Glover dienen. Ein Turm von 40 Platten übereinander ist nur 5,5 m hoch bei einem Durchmesser von $1\frac{1}{2}$ —2 m.

²⁾ Versuche mit Systemen, die nur aus Türmen bestanden, sind bisher fehlgeschlagen.

Der Kammerraum pro Kilogramm Schwefel¹⁾ wird nach ihrer Einschaltung beträchtlich vermindert, wie die folgenden Zahlen ersehen lassen. In mehreren, ursprünglich schlecht funktionierenden Systemen a—d werden gebraucht¹⁾:

vor der Einschaltung					nach der Einschaltung				
a)	1,80	cbm	pro	kg Schwefel	1,16	cbm	pro	kg Schwefel	
b)	1,44	"	"	"	1,20	"	"	"	"
c)	1,45	"	"	"	1,20	"	"	"	"
d)	1,63	"	"	"	1,06	"	"	"	"

Lunge gibt an, daß der Plattenturm 10—20mal soviel Säure produziert, als ein gleich großer Gloverturn. Die Verbreitung der Plattentürme war bei den geteilten Ansichten keine schnelle. Lunge gibt S. 1093 seines Werkes an, daß seit 1891 bis Ende März 1903 142 Türme aufgestellt worden seien; 60 in Deutschland und Österreich, 18 in England, 11 in Frankreich usw.

2. Die Meyerschen Tangentialkammern²⁾ basieren auf dem Prinzip der Erhöhung der Produktion durch möglichste Mischung der Gase. Sie stellen eine vollkommene Umwandlung der seit 100 Jahren üblichen Kammern vor. Th. Meyer stellte sie 1901 zuerst in den Norddeutschen chemischen Fabriken in Harburg und in der chemischen Düngerfabrik Rendsburg auf. Es ist dabei aber zu berücksichtigen, daß die Ofen- und vor allem Turmverhältnisse schlechte waren.

¹⁾ Cf. Ztschr. Chem. Ind., 1900, S. 379.

²⁾ Cf. Th. Meyer in Ztschr. f. angew. Chemie, 1901, S. 740. „Die Tangentialkammer stellt sich dar als weiter Hohlzylinder, dessen Zu-
leitungsrohr oben in der Richtung der Tangente und dessen Ableitungs-
rohr im Zentrum des Kammerbodens angebracht ist. Die Gase werden
durch diese Anordnung gezwungen, einen sehr langen, aus Spiral- und
Schraubenlinien kombinierten Weg vom Kammereintritt bis zum Kammer-
austritt zurückzulegen.“

Aufgestellt waren ¹⁾ :		Türme		Tangentialebleikammern			pro Kubikmeter erzeugt H_2SO_4	Salpeterverbrauch
in	Öfen	Gay-Lussac	Glover	Kammern Zahl und Größe	Grundfläche der Kammer	Gesamtkammerraum		
Harburg	12 für Feinkies (außer dem Staubkammer)	1 à 11 m Höhe u. 2,18 m Durchmesser	1 à 9,3 m Höhe	3 à (8 m Höhe, 10 m Durchmesser) 625 cbm	ca. 78,5 qm	1875 cbm	3,66 bis	1,00% bis
Rendsburg	Stückkiesöfen	2	2	6 à (7 m Höhe, 3,3 m Durchmesser) 4115 cbm	ca. 69 qm	2850 cbm	3,87	1,07

Das anfängliche Ergebnis von 3,66—3,87 H_2SO_4 pro Kubikmeter Kammerraum ist sehr bald bei Neuanlagen durch bessere Türme u. a. m. gesteigert worden.

1906/07 ²⁾ waren z. B. bei einem System 4,3 kg H_2SO_4 pro Kubikmeter bei einem Verbrauch von 0,80 Salpetersäure pro 100 H_2SO_4 garantiert, und es wurden tatsächlich geleistet 5 kg H_2SO_4 . Sogar 6,3 kg sind 1907 bei mäßigem Salpeterverbrauch erzeugt worden. ³⁾ — Auch an Bodenfläche wird erheblich gespart, ebenso an Blei, beides durch die eigentümliche Form der Tangentialkammern, die bei relativ größerem Inhalt eine relativ kleinere Oberfläche aufweisen. — Ferner wird durch vorzügliche Zugverhältnisse ein Ausdunsten der Öfen fast gänzlich beseitigt und die Betriebshygiene verbessert. Sehr wichtig ist auch, daß der Gasweg ein zwangsläufiger ist, so daß selbst bei wechselnden Witterungsverhältnissen oder geringeren Störungen im Be-

¹⁾ Cf. Th. Meyer, Ztschr. angew. Chem., 1900, S. 739 ff.

²⁾ Vgl. für die folgenden Angaben Th. Meyer, „Das Tangentialkammersystem usw.“ Halle, 1907, S. 45.

³⁾ Privatmitteilung 1907.

trieb der Prozeß in den Kammern gut verläuft. Dies bedeutet aber erleichterte Beaufsichtigung der Apparate, einfachere Kontrolle für die Beamten, regelmäßige Arbeit.

Von Tangentialkammersystemen sind von Anfang 1900 bis Anfang 1907 und zwar in steigender Zahl 36 Anlagen aufgestellt worden, sicher ein Beweis, daß sie trotz mancherlei Gegnerschaft in der Praxis Anerkennung finden!

c) Fortschritte bei den Konzentrationsapparaten.

Die Konzentration der aus den Bleikammern erhaltenen schwächeren Säure (etwa 50° Bé) wurde, wie auch Chaptal (cf. Abschnitt I, Kapitel 2 dieser Arbeit) angibt, in Bleigefäßen begonnen und für die stärksten Säuren in steinernen Retorten vollendet, oder die Operation von Anfang bis zu Ende in Glasgefäßen durchgeführt. Die Bemühungen Wollastons (um 1800), Platin zu chemischen Gefäßen zu verwenden, waren auch für die Schwefelsäurekonzentration folgenreich wegen der Widerstandsfähigkeit des Platins gegenüber höchsten Temperaturen und stärksten Säuren. Von großer Tragweite wurde die Verwendung von Platinkonzentrationsgefäßen, als sich gegen Ende des 19. Jahrhunderts ein immer stärkerer Bedarf an hoch- und höchstkonzentrierten Säuren geltend machte. Diese Apparate repräsentieren eine große Kapitalanlage und sind gewöhnlich das kostbarste Stück der Fabrik. Ihrer Behandlung muß große Sorgfalt gewidmet werden. Naturgemäß ist man bestrebt gewesen, an Stelle der Konzentration in Platin eine billigere Methode zu finden; man hat teils ältere Arbeitsweisen zu großer technischer Vollkommenheit herangebildet, teils die neueren Apparate verbilligt durch Herstellung aus einfacherem Material, oder durch vermehrte Leistungs- oder Widerstandsfähigkeit.

So stellt sich im Überblick die Konzentration in Deutschland heute folgendermaßen dar:

1. Die Konzentration der Kammersäure von 50° Bé auf Säure von 60° Bé wird bewerkstelligt im Gloverturm oder in

Bleipfannen, die bisweilen auf den Kiesbrennern angebracht hier die Ofentemperatur ausnutzen und zugleich abkühlend wirken.

2. Die Konzentration von 60° Bé auf 66° Bé usw. wird vorgenommen in Platinapparaten, neuerdings auch in Platingoldapparaten, schließlich auch in gußeisernen Gefäßen, im Käßler-Apparat aus säurefestem Stein usw.¹⁾, auch Konzentration in Porzellan findet wieder Anklang.

Es ist bemerkenswert, daß in England und Südfrankreich heute noch in manchen Fabriken in Glasballons vollständig oder ergänzt durch Platingefäße, konzentriert wird. Ermöglicht wird dies durch die an den betreffenden Orten wegen nahegelegener Glashütten herrschenden niedrigen Glaspreise und eine vorzügliche, traditionell-geschickte aufmerksame Bedienung der Glasapparate.

Als die Nachfrage nach Anhydrid, rauchender Säure usw. das neue Kontaktverfahren schuf, war es eine Lebensfrage der Fabrikation in Bleikammern, die Konzentrationskosten, die beim Kontaktverfahren fortfallen, möglichst herabzumindern. Durch die Vorarbeit der vorangehenden Jahrzehnte war dies ermöglicht. Die Anpassung der Technik auch an diese wirtschaftlichen Forderungen werden am besten gekennzeichnet durch das Urteil Max Hasenclevers²⁾, nach welchem die Konzentrationskosten heute so gering sind, daß hierin ein wesentlicher Nachteil des alten Verfahrens gegenüber den neuen nicht erblickt werden kann.

¹⁾ Für die Anlagekosten allgemeiner gültige Zahlen zu geben, ist nicht möglich; sie sind verschieden je nach Größe des Apparats, eventuell Lizenzabgaben, örtlichen Bedingungen usw. Indessen mögen als Beispiele folgende Zahlen dienen, Ein Platinapparat, bestehend aus 3 Platinschalen mit Bleihaube, der ca. 12 to in 24 Stunden von 60° auf 66° konzentriert, erforderte in einer großstädtischen Fabrik 300000 Mk. Anlagekapital. — Ein Käßler-Apparat von 10 to Leistung kostet ca. 15000 Mk., mit Aufstellung ca. 25000 Mk.

²⁾ Max Hasenclever, in der Ztschr. Chem. Industrie, 1905, S. 51.

Kapitel IV.

Überblick über das Bleikammerverfahren.

a) Technische Zusammenfassung. Ergebnisse der hundertjährigen Entwicklung für Produzenten und Konsumenten.

Die Fabrikation der Schwefelsäure in Bleikammern, wie sie gegen Ende des 19. Jahrhunderts üblich war, sei hier noch einmal kurz zusammengefaßt.

Das Rohmaterial wird in geeigneten Öfen geröstet; die Röstgase treten (wenn notwendig durch Flugstaubapparate) heiß in den Glover. Sie denitrieren und konzentrieren mit ihrer Wärme die ihnen entgegenfließende Nitrose und Kammersäure und treten mit Salpetergasen reichlich beladen in die erste Kammer. Hier findet die Neubeschickung mit Salpeter statt, falls sie nicht auch durch den Glover vermittelt wird. In alle Kammern wird außerdem Dampf oder zerstäubendes Wasser geleitet (in einigen Fabriken nur in die ersten). Der Gasstrom passiert die Kammern. Hier wird die Säure gebildet; sie „regnet“ von den Kammerdecken herab. Der Rest der Gase tritt in den Gay-Lussac, wo die Salpetergasteile von der kalten konzentrierten Schwefelsäure absorbiert werden, und gelangt dann durch die Esse ins Freie. — An die Stelle der oblongen Kammern können neuerdings runde Meyersche Tangentialkammern treten; Plattentürme werden, wo sie eingeführt sind, zwischen, auch vor oder hinter die Kammern gestellt. — Der Gay-Lussac steht gewöhnlich vor dem System beim Glover; durch den langen Weg der Gase aus der letzten Kammer durch lange Röhren in den Turm wird die wünschenswerte Abkühlung bewirkt, die zusammenstehenden Türme gewähren sich durch ihre Holzgerüste gegenseitig Stütze, und ihre Bedienung und Beaufsichtigung ist erleichtert.

Der Gasweg führt also aus dem Ofen durch Glover-Kammern-Gay-Lussac ins Freie.

Etwas verwickelter als der Weg der Gase ist der Weg, den ein Teil der Säure beschreibt. Etwa die Hälfte der Kammer-säure wird zur Konzentration auf den Glover gepumpt; die konzentrierte 60grädige Säure wird grobenteils in die Deckreservoir auf dem Gay-Lussac geleitet und verläßt als Nitrose den Turm, um von neuem den Glover zu durchlaufen und die Salpeterdämpfe abzugeben.

Die Betriebszeit des Schwefelsäurebetriebs wird durch den kontinuierlichen Gang der Öfen und der Gasentwicklung bestimmt. Die Prozesse nehmen infolgedessen Tag und Nacht ununterbrochen ihren Verlauf, nicht einmal des Sonntags findet eine Arbeitsminderung statt.

Die Tendenz, einen möglichst großen Teil des Apparates vom Handbetrieb in selbsttätigen überzuführen, tritt seit Ende der 80er Jahre des 19. Jahrhunderts, in Deutschland Anfang des 20. Jahrhunderts deutlich in Erscheinung. Von den Öfen werden die älteren Konstruktionen zur Verarbeitung staub- und feinkörnigen Rohmaterials in zunehmendem Maße ersetzt durch mechanische Röstöfen (Herreshoff, Frasch, Kaufmann, Hercules u. a. m.). Die Zugregulierung wird neuerdings vielfach nach verschiedenen Systemen automatisch besorgt. An die Stelle der mit der Hand betriebenen Druckfässer, sogenannter Montejus, tritt die automatische Säurehebung, die gefahrlos arbeitet und leistungsfähiger ist, freilich auch wieder sehr viel Reparaturen verursacht.

Hand in Hand damit geht, — wie bei allen Verbesserungen der Apparatur, — eine vermehrte Ersparnis, resp. Produktivität der Arbeitskräfte.

Nach F. Lütj¹⁾ sind bei einer Produktion von 20 to in 24 Stunden erforderlich:

¹⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie, 1902, Heft 11, S. 243.

für die Dampfanlage . .	2 Mann (= 1 Mann pro Schicht)
für die Rohstoffe und Ab- fuhr der Abbrände und Diverses	3 Mann (= 2 bei Tag, 1 bei Nacht)
für die Röstöfen (Stückkies und Feinkies)	8 Mann (= 4 Mann pro Schicht)
für d. Kammerbetrieb (auto- matische Säurehebung vorausgesetzt)	2 Mann (= 1 Mann pro Schicht)
	15 Mann

Durch die in dem Beispiel vorausgesetzte automatische Säurehebung wird etwa 1 Mann pro Tag gespart. Werden ferner in einer Fabrik statt der älteren handbetriebenen Feinkiesöfen oder Blenderröstöfen mechanische Röstöfen eingeführt, so tritt (nach einer Angabe aus der Praxis von 1907) eine weitere Ersparnis an Arbeitskraft von etwa $\frac{1}{3}$ des früheren Aufwandes ein, so daß statt der 8 Arbeiter im Beispiel nur noch etwa 6 beschäftigt würden, jetzt also die 20 to pro Tag von 12—13 Mann produziert würden.

In einer modernen mittelgroßen Schwefelsäurefabrik gewinnt der Beschauer beim Eintreten den Eindruck, als ob die gewaltigen, langhingestreckt ruhenden Bleikammern, die hohen Türme, die großen elektrisch angetriebenen, gemächlich rotierenden mechanischen Röstöfen, die heißen Konzentrationsapparate sich selbst überlassen ohne menschliche Einwirkung ihre Aufgabe verrichten. Ein einziger Mann beobachtet Kammern und Türme, ein einziger bedient die mechanischen Röstöfen, ein einziger überwacht die Konzentration. — Die Beteiligung der Arbeiter am Produktionsprozeß ist hier quantitativ aufs äußerste reduziert.

Es ist bereits darauf hingewiesen worden, welche einschneidende Wirkung durch die Röstgasuntersuchungen von Reich hervorgerufen wurden, daß es nun zum ersten Male ermöglicht war, Betrieb und Leitung, früher von empirischen Merkmalen bestimmt, rationell zu gestalten. Mittels der Reichschen Probe

konnte der Schwefeldioxydgehalt der Röstgase festgestellt und jetzt die Luftzuführung in dem Gaskanal der Öfen so reguliert werden, daß ihre günstigste Zusammensetzung dauernd erhalten wird. Zugleich wurde es durch diese regulierbare genaueste Ausnutzung der Gase ermöglicht, den aus der Esse strömenden Endgasen eine Beschaffenheit zu geben, die Anwohner und Umgegend nicht belästigte und beschädigte. Die in die Luft entweichenden Endgase sind Gegenstand behördlicher Verordnungen¹⁾ geworden; ihr Säuregehalt wird in engen, vorgeschriebenen Grenzen gehalten. Diese Maßregeln mußten ergriffen werden, als die Abgase der Säurefabriken in der Nachbarschaft Pflanzen zerstörten und Anwohner belästigten, Maßregeln, welche in dem englischen Gesetz (die Alkali act von 1867 und 1891), das durch die traurigen Verwüstungen um Liverpool, Birmingham und am Tyne veranlaßt war, einen Vorgänger hatten. Die Bestimmungen für die verschiedenen Gegenden Deutschlands differieren. So z. B. dürfen in Schlesien die Abgase der Schwefelsäurefabriken noch 5 g saure Gase (SO_2), berechnet als Anhydrid (SO_3) pro Kubikmeter aufweisen, während diese „Azidität“ in und um Berlin 2 g betragen darf. Auch dieser Gehalt wurde noch von dem Betriebsleiter einer großen Fabrik als sehr hoch bezeichnet; in der von ihm geleiteten Fabrik war die durchschnittliche Azidität 0,5 g pro Kubikmeter. Dennoch sprach er sich entschieden gegen eine Verschärfung der Vorschriften aus. Durch Betriebsstörungen könne einmal mehr Säure in die Abgase gelangen und dieser Ausnahmezustand könne dann Unannehmlichkeiten veranlassen. Überdies verlange es ohnehin das ökonomische Interesse des Betriebes, möglichst die sauren Gase statt in die Luft in Schwefelsäure überzuführen. — Letztere durchaus richtige Einsicht ist zweifellos bei einigen technisch weniger gut geleiteten Fabriken durch die strenge gewerbe-
polizeiliche Überwachung sehr gefördert worden.

¹⁾ Cf. Preußisches Ministerialblatt für die innere Verwaltung 1898, S. 187.

Der technische Fortschritt, an den Apparaten in vielen Einzelheiten erkennbar, zeigt sich am deutlichsten beim Überblicken der Wandlung, die der zur Produktion nötige Aufwand innerhalb eines Jahrhunderts gemacht hat.

Vor allem auffallend ist eine ganz andere Ausnutzung der beiden Rohmaterialien Schwefel und Salpeter, die heute fast die theoretische Möglichkeit erreicht.

Zeit und Art der Schwefelsäuregewinnung	Ausbringen an H_2SO_4 aus 100 kg des verbrauchten Schwefels	Salpeterverbrauch (in Prozenten des verwandten Schwefels)
16. Jahrhundert, Basilius Valentinus		100%
1799 Ratliffe bei Manchester	130 kg	ca. 14,3%
1800 Prestonpas	111 "	13%
Anfang des 19. Jahrhunderts, Chaptal	etwa 156 kg (?) ¹⁾	25—16,6%
1815—1820 (Lampadius Schwemsal bei Leipzig, Dr. Reichard in Pot-schappel bei Dresden)	150 kg	20%
Deutschland:		
Nach der Mitte des Jahrhunderts	240—260 kg	ohne Gay-L. 10-14
um 1880	265—272 "	mit " " 3-5
" 1889	283—292 "	2—3
heute	300 = 98% der Theorie	0,9—2 (bei verbesserten Anlagen: Türmen, Doppelring usw.)
Theoretisch	306,25 kg	

bei Verwendung von Rohschwefel

bei Verwendung von Schwefelmetallen

Der Kohlenverbrauch, der außer bei Blende eigentlich nur für Dampferzeugung in Betracht kommt, ist durch verschiedene

¹⁾ Berechnung aus den ungenauen Angaben Chaptals S. 20 dieser Arbeit.

Neuerungen, vor allem aber durch den Ersatz des Wasserdampfes durch Wasserstaub sehr bedeutend (etwa um ein Drittel) eingeschränkt worden. Die Blendeöfen aber erfordern durch ihre jetzige vorzügliche Ausbildung viel geringere Kohlenmengen als früher. Ihr Verbrauch ist von 28—60% des Röstguts auf 14—18% gesunken.

Diese Erhöhung der Produktivität des Prozesses ist der verbesserten Apparatechnik der Schwefelsäurefabrikation zuzuschreiben. Andererseits trug das anfänglich starke, dann nachlassende, von kurzen Aufwärtsbewegungen unterbrochene Sinken der Rohmaterialien dazu bei, die Herstellungskosten herabzusetzen, eine Äußerung technischen Fortschrittes auf den Gebieten des Transports und der Versorgung mit eben diesen Stoffen.

Seit etwa 10 Jahren sind die Produktionskosten absolut etwa die gleichen geblieben. Da aber im gleichen Zeitraum die Arbeitslöhne um 25%, die Preise für Kohlen und Salpetersäure um etwa 20% gestiegen sind¹⁾, ist in diesem Gleichbleiben des Kostenniveaus ein relatives Sinken zu erblicken, der wiederum den verschiedenen Verbesserungen zu danken ist.

Diese ganz außerordentliche Abnahme der Selbstkosten zeigt sich besonders bei einem Vergleich mit den Ausgaben aus dem Beginn der großfabrikatorischen Schwefelsäuredarstellung.

Die Selbstkosten betragen²⁾:

1797 in Glasgow (aus Schwefel) 64 Mk. pro 100 kg Säure von höchstens 50° Bé,

1867 in einer Fabrik in Marseille (aus Schwefel) 5,32 frcs. pro 100 kg Säure von 53° Bé,

1867 in einer Fabrik in Belgien (aus Kies) 4,30 frcs. pro 100 kg 100 kg Säure von 53° Bé,

¹⁾ Privatmitteilung 1908.

²⁾ In Anbetracht der überall verschiedenen örtlichen Bedingungen (nach Apparatur, Rohmaterial, Arbeitspersonal, Absatz) finden sich in der Praxis natürlicherweise überall Abweichungen von den angeführten Beispielen.

- 1876 in einer Fabrik in Frankreich (aus Kies) 3,69 frcs. pro 100 kg Säure von 50° Bé,
- 1876 in einer Fabrik in England (aus span. Kies) 2,374 Mk. pro 100 kg Säure von 50° Bé,
- 1889 in einer Fabrik in Deutschland (Kies) 1,96 Mk. pro 100 kg Säure von 60° Bé,
- 1885 in St. Gobain (L'Oseraie) Frankreich 1,77 Mk. pro 100 kg Säure von 50° Bé,
- 1889 in einer Fabrik in England 2,40 Mk. pro 100 kg Säure von 61° Bé,
- 1902 in deutschen Fabriken älteren Stils 2,05—2,14 Mk. pro 100 kg Säure von 60° Bé,
- 1902 in deutschen Fabriken moderner Einrichtung (Plattentürme, Tangentialkammern, mechan. Öfen) 1,817 Mk. pro 100 kg Säure von 60° Bé.

Heute wahrscheinlich unter günstigen Umständen, bester Technik usw. noch etwas weniger.

Die Fortschritte der Technik und die bessere Rohmaterialversorgung, die für den Produzenten eine so außerordentliche Vermehrung der Produktivität und bei steigenden Löhnen ein Herabgehen der Produktionskosten herbeiführten, wurden für den Konsumenten bemerkbar durch die Verbilligung und Verbesserung des Produkts.

Es kosteten 100 kg Schwefelsäure:

vor Ward (höchstens 50grädige)		ca. 8000 Mk. ¹⁾
1740 bei Ward	"	450 " ¹⁾
1746 " Roebuck	"	104 " ¹⁾
1797 in Glasgow (welche Grädigkeit?)	"	108 " ²⁾

¹⁾ Nach Jurischs Angaben berechnet, cf. oben S. 15 u. 16.

²⁾ Nach Lunge.

1876 in Rheinland-Westfalen (für 60grädige)		
loco Fabrik im Durchschnitt		5,90 Mk. ¹⁾
1882 in Deutschland (für 60grädige)		
loco Fabrik durchschnittlich		3,00 „ ²⁾
1896 in Rheinland-Westfalen f. 60grädige, ebenso,		2,20 „ ¹⁾
im Osten	„ „	2,50—2,60 „ ¹⁾
1905 in Rheinland-Westfalen, ebenso (Syndikats-		
preis)		2,25 „ ¹⁾
im Osten (d. h. oft unter Selbstkosten,		
Gründe siehe Schlußkapitel)		1,00—1,50 „ ¹⁾

Die Differenz zwischen Selbstkosten und Preis ist infolge der wachsenden Konkurrenz bedeutend geringer geworden. Während um 1800 (vgl. Glasgow: Selbstkosten pro to 640 Mk., Verkaufspreis 1080 Mk:) sich die Rente auf etwa 60⁰/₀ belief, wirft heute um 1900 die Produktion etwa 13⁰/₀³⁾ ab, d. h. bei älteren Anlagen etwas weniger, bei modernen etwas mehr.

Die hundertjährige Entwicklung des Bleikammervorgangs hat also bewerkstelligt, daß aus dem ursprünglich kostspieligen Reagens der Laboratorien ein billiger Massenartikel geworden ist, mit dem die konsumierenden Industrien reichlich versorgt werden können, und daß die Qualität dieses Produktes an Güte, Gleichmäßigkeit und Bestimmbarkeit eine ungeheure Vervollkommnung erfahren hat, welche die Anpassung an die Bedürfnisse des Konsums in weitem Masse ermöglicht.

¹⁾ Nach den Angaben in den Tarifverhandlungen der deutschen Eisenbahn 1905, 90. Sitzung und Unterausschußsitzungen.

²⁾ Ebenda 16. Sitzung 1882.

³⁾ Berechnet nach den Angaben dieser Arbeit: Es wurden als Selbstkosten (S. 89) 2,05 und 2,14 resp. 1,817 Mk. und als Preise (S. 90) die westdeutschen Handelspreise, beides für 60grädige Säure, zugrunde gelegt; aber nur, um hier einen Vergleich zu ermöglichen. Die Wirklichkeit zeigt erhebliche Abweichungen.

b) Arbeit und Hygiene im Bleikammerverfahren.

Der technische und wirtschaftliche Fortschritt blieb nicht ohne Wirkung auf die Stellung der Arbeiter zum Produktionsprozeß und die Beschaffenheit der Arbeit.

Bei der früheren handwerksmäßigen Schwefelsäuredarstellung in Apotheken arbeitete der Apotheker (der Meister) mit seinen Gehilfen und Lehrlingen (Gesellen) zusammen im Laboratorium als sozial Gleichgestellte, sie besorgten selbst alle Teile des Prozesses: das Schwefelrösten, Destillieren, Konzentrieren. Das fabrikmäßige Bleikammerverfahren mit seiner weit umfangreicheren, stetig wachsenden Produktion mußte eine fortschreitende Teilung der Arbeit und damit eine soziale Schichtung in Leitung und Ausführung herbeiführen. Im Bleikammerbetrieb teilt sich, wie es in allen Großindustrien der Fall ist, bei der heute bestehenden weit gehenden Arbeitzerlegung die Produktionsleitung wiederum in kaufmännische und technische Funktionen. Die Produktionsausführung gliedert sich in einzelne Verrichtungen, die möglichst Spezialarbeitern übertragen werden, soweit dies die volle Ausnützung der Arbeitskraft gestattet. Je nach ihrer unmittelbaren oder nur mittelbaren Mitwirkung beim Produktionsprozeß scheiden sich die Arbeitsverrichtungen in Haupt- und Nebearbeiten und nach ihren Anforderungen an die Vorbildung des Arbeiters in einfache (sie erfordert vielfach mehr Körperkraft) und qualifizierte (Anlernung oder Fachbildung wird vorausgesetzt).

Im heutigen Bleikammerbetrieb lassen sich folgende Kategorien von darin beschäftigten Arbeitern aufstellen:

Hauptarbeiter.

1. Ofenarbeiter (krafterfordernde Massenarbeit),
2. Kammerwärter, zugleich für Türme (Qualitätsarbeiter),
3. Konzentrationsarbeiter (Qualitätsarbeiter).

Hilfsarbeiter.

4. Für Rohstoffvorbereitung durch Brechen oder Sieben; Rohstoffzufuhr, Abbrändeabfuhr,

5. Reparaturarbeiter: Bleilöter, Schlosser (qualifizierte Arbeiter),
6. Heizer für die Dampfkesselanlage,
7. Hilfsarbeiter bei den Druckfässern (nur in größeren Fabriken).

Die Schwefelsäureindustrie beschäftigt ausschließlich Männer. — In der Reichsstatistik (jeweils Vierteljahrshefte, Heft IV, Montanstatistik) werden zwar unter den in den Schwefelsäurebetrieben beschäftigten Personen stets eine Anzahl Frauen¹⁾ angegeben, etwa 1,5—3% der männlichen Arbeiter.

Eingehende Erkundigungen über diese Frauenarbeit haben jedoch ergeben, daß es sich hier nicht um Beschäftigung im eigentlichen Schwefelsäurebetrieb handelt. Vielmehr erklärten die Befragten²⁾ ausnahmslos, daß zur eigentlichen Ofenarbeit, der Bedienung von Kammern, Türmen und Druckfässern Frauen nicht genommen werden. Hier muß es sich also um die irrtümliche statistische Hinzuziehung der in anderen Zweigen der Fabrikation Beschäftigten zur Schwefelsäurefabrikation handeln. — Dieser Mangel findet seine Erklärung in der engen Verknüpfung der Fabrikationszweige einer chemischen Fabrik, deren mehrere bisweilen demselben Rohmaterial entspringen oder derselben Vorarbeiten bedürfen; die einwandfreie Zurechnung der Arbeiter zu den einzelnen Produktionszweigen ist deshalb oft schwierig oder sogar undurchführbar.

Die Werke, die in Frage kommen, sind schlesische und pommersche Superphosphatfabriken mit eigener Schwefelsäurefabrikation oder oberschlesische Zinkhütten.

„Arbeiterinnen sind nun zwar in der Superphosphatfabrikation tätig,“ schreibt einer der schlesischen Gewerbeinspektoren,

¹⁾ 1905 im ganzen 201 Frauen; Reg.-Bez. Stettin: 40, Breslau-Liegnitz: 23, Oppeln: 113;

1906 im ganzen 219 Frauen; Reg.-Bez. Stettin: 41, Breslau-Liegnitz: 17, Oppeln: 131.

²⁾ Die Anfragen waren gerichtet an sämtliche schlesische Zinkhütten, an die beiden großen Stettiner Fabriken, die schlesischen Gewerbeinspektionen in Breslau, Liegnitz, Oppeln, endlich an die Lokalbeamten des Fabrikarbeiterverbandes in den in Betracht kommenden Orten.

„nicht aber in den Abteilungen zur Säuregewinnung.“ Das gilt auch für die pommerschen Fabriken. Die Frauen haben in der Düngersfabrik Pack- und Transportarbeiten, in der Gesamtfabrik Aufräumungs- und Reinigungsarbeiten zu verrichten. Sie als Arbeiterinnen der Schwefelsäurefabrikation zu bezeichnen ist nicht angängig.

Ähnlich ist es bei den Frauen, die zu der Säureherstellung der Zinkhütten gezählt werden. Die Zinkhütten liegen sämtlich im Regierungsbezirk Oppeln, der in der Statistik die weitaus größte Mehrzahl von Arbeiterinnen in der Schwefelsäuregewinnung aufweist. Ein großes Hüttenwerk bekundet: „Die Mädchen, welche hier in Arbeit stehen, — es sind 75—80 — sind mit der An- und Abfuhr der Erze beschäftigt. Sie laden das rohe Erz mit Schaufeln auf die Kippwagen, führen die Wagen nach der Mühle, bringen das gemahlene Erz nach den Röstöfen (Hasenclever-Öfen und Freiburger Öfen) und von den Röstöfen wiederum auf einen sogenannten Sturzplatz, wo das heiße Erz (ebenfalls von Mädchen) mit Wasser begossen wird.

Außer zur An- und Abfuhr der Erze werden die Mädchen zum Anmachen von Mörtel für die Maurer und zum Zutragen des Mörtels nach den Verwendungsstellen verwendet.

Ferner noch zum Reinhalten der Räume und zu Botendiensten.“

Ähnlich die übrigen Werke. Es handelt sich also um Verrichtungen, die wohl nur dem Zinkhüttenbetrieb zugerechnet werden können, und zwar speziell dem oberschlesischen. Die Zinkproduktion ist der eigentliche Zweck des Betriebes; sämtliche Arbeiten, die diesem Zweck dienen, sind auch ihm zuzuschreiben; keineswegs kann bei einer Zuordnung der Arbeiter zu den einzelnen Produktionen maßgebend sein, daß diese Vorarbeiten sehr mittelbar auch einem Nebenbetrieb, wie es in diesem Fall der Schwefelsäurebetrieb ist, dienen.

L. v. Wiese hat bereits¹⁾ die Lage dieser Arbeiterinnen in

¹⁾ Cf. L. v. Wiese. Beiträge zur Geschichte der wirtschaftlichen Entwicklung der Rohzinkfabrikation, S. 61 ff.

den oberschlesischen Zinkhütten dargelegt und kommt zu dem Resultat, daß diese Art Frauenarbeit nach und nach eingehen sollte. Dieses Urteil ist gewiß noch ein maßvolles. Eine rein mechanische, zum großen Teil viel Körperkraft erfordernde Beschäftigung wie diese, die vielfach von Staub und stickigen Dämpfen begleitet ist, kann für Frauen sicher keine angemessene sein. „Das Heranschaffen von Kiesen¹⁾ würde ich für eine Arbeit ansehen, zu der Frauen nicht herangezogen werden sollten,“ urteilt einer der befragten schlesischen Gewerbe- räte. Wo daher eine derartige Frauenarbeit noch üblich ist, sollte sie untersagt werden. Unter dem Verbot könnten die betreffenden Werke kaum leiden, da es sich nur um eine geringe Zahl Frauen handelt, und die Dividendenausschüttungen nicht den Gedanken rechtfertigen, als würde durch den Mehraufwand für Löhne für Männerarbeit die Konkurrenzfähigkeit der Werke erheblich geschwächt.

Die Arbeitsart ist für die einzelnen Arbeiterkategorien sehr verschieden.

Für die Ofenarbeiter hatte der Übergang vom Schwefel zum Schwefelkies größere Anforderungen zur Folge. Die Bedienung der Schwefelöfen hatte infolge der einfachen Konstruktion und des stets gleichartigen Rohmaterials keine besondere Geschicklichkeit erfordert. Anders wurde es, als die Schwefelmetalle zur Schwefelsäuredarstellung verwendet wurden und dieses große Gebiet der Metallurgie einbezogen wurde. „Für jede Pyritsorte muß das richtige Verhältnis zwischen Rostfläche, Schichthöhe und der Menge, die in 24 Stunden in einem Ofen abgeröstet wird, ausprobiert werden.“²⁾ Die Ofenarbeiter brauchen stets einige Zeit, um sich mit den Öfen und den Kiesen einzuarbeiten, vorausgesetzt, daß man ihnen einige Selbständigkeit läßt. Der günstige oder ungünstige Verlauf der Röstung hängt in dem Fall vollständig von der Geübtheit der Arbeiter ab. Ihnen liegt

¹⁾ Gemeint ist hier Zinkblende.

²⁾ Cf. Jurisch, S. 71.

die Zugregulierung¹⁾ ob, ferner das Beschicken, Verteilen und das Durcharbeiten des Erzes. Im Interesse des regelmäßigen Ganges des Prozesses liegt es also, einen Wechsel der Arbeitskräfte möglichst zu vermeiden. Wird dies doch einmal nötig — und in Industriegegenden mit einer zum Wechsel geneigten Arbeiterbevölkerung ist es nicht zu umgehen — so stellt man den Neueingetretenen zum Anlernen zu einem Eingearbeiteten. Oft wird einem sogenannten „ersten Arbeiter“ an den Öfen die Hauptverantwortung zugeschoben. Wo aber die sozialen Verhältnisse, — häufig beeinflußt durch die individuellen Zustände der Fabrik — derartige sind, daß selbst für diese Vorarbeiterposten kein ständiges Personal gehalten werden kann, muß der Säuremeister oder der Betriebsleiter selbst die erforderliche Sorgfalt und Geübtheit durch vermehrte Aufmerksamkeit ersetzen.

1) Über die Technik der Betriebsführung und -Kontrolle diene folgendes zur Orientierung: Zugregulierung und Luftzufuhr wird so bemessen, daß die den Kammern entweichenden Gase noch etwa 6 Vol. Prozent Sauerstoff aufweisen. Zur Überwachung und Erhaltung des ungestörten Funktionierens der Türme selbst muß die Turmsäure vor und nach dem Durchfließen der Türme auf Gehalt, Stärke, Temperatur geprüft werden. Bei den Kammern wird je nach dem „Gang“ die Menge von Salpeter und Wasser bestimmt, die in das System eingeführt werden müssen. Die Wasserverdampfung wird geregelt nach der Grädigkeit und Menge der in den Kammern entwickelten Säure, die mit dem Bauméschen Aräometer und Messungen der Tiefe des Säurestandes ermittelt werden. — Für die wichtige Salpeterzufuhr gibt es zwei Anhaltspunkte: die Temperatur der Kammern und die Färbung der Endgase. Die Kammertemperatur, stündlich gemessen, muß zwischen dem ersten Thermometer der ersten Kammer und dem letzten Thermometer der letzten Kammer ein Temperaturgefälle von etwa 35° C aufweisen. Der bedeutend heißere Gang der ersten Kammer wird dadurch verursacht, daß hier die Hauptreaktion zwischen Schwefeldioxyd und Sauerstoff vor sich gehen muß. Die Endgase sollten nur Wasserdampf, Stickstoff, Sauerstoff enthalten und vollkommen farblos die Esse verlassen. Doch wird in manchen Betrieben eine schwachgelbliche Färbung gern gesehen, so daß dadurch gerade ein knapper Überschuß an Salpeter im Prozeß angedeutet wird. Da die nitrosen Gase außerordentlich stark färben, so hat ein schwachgelbliches Essengas noch keine schädigende Wirkung.

Am geeignetsten für die kraftefordernde Bedienung der Öfen ist ein gesunder, kräftiger, zuverlässig die gewohnte Arbeit verrichtender Arbeiter.

Anders sind die Anforderungen, die an einen Kammerwärter zu stellen sind. Die Überwachung der Bleikammern gehört zu den wichtigsten Obliegenheiten der Schwefelsäurefabrikation; denn durch sie ist das gute Funktionieren der Gesamtanlage und die Ökonomie des Betriebes bedingt. Sie schließt in sich die Regulierung der Wasserdampf- oder Wasserstaubzufuhr, der Salpeter-einführung, die Gasanalyse der Austrittsgase, die Untersuchung der Menge und der Beschaffenheit der Kammersäure und die oftmalige (meist stündliche) Beobachtung der Kammertemperatur. Ferner kommt dazu die Bedienung der Türme, deren Säurekonzentration eine sich gleichbleibende, bestimmte Stärke zeigen muß, und die Sorge für die Hilfsapparate für Säurehebung, Ventilatoren im Gaskanal usw. — Urteilkraft und eine gewisse Einsicht in die Vorgänge der Bleikammern sind notwendige Eigenschaften für den Posten eines tüchtigen Kammerwärters. Er muß bei einer eintretenden Störung selbständig die ersten Maßnahmen ergreifen können; bei der Empfindlichkeit der Bleikammern für geringste Änderungen in Temperatur-, Druck-, Gasreaktionsverhältnissen ist sorgsame Aufmerksamkeit, zuverlässige Arbeit und Intelligenz notwendig.

Für die Säurehebung, d. h. Leitung und Zuführung in die verschiedenen Reservoirs auf den Türmen und Abziehen aus den Kammern, sind in großen Fabriken eigens Arbeiter angestellt.

In den Fabriken, die hochkonzentrierte Schwefelsäuren herstellen, kommt dazu noch das Arbeitspersonal für die Konzentrationsapparate. Da diese meist sehr kostbar sind, ist eine sorgfältige Behandlung und ausreichendes Verständnis für Konstruktion und Funktionieren des Apparates am Platze.

In der Menge der Hilfsarbeiter sind die Bleilöter für den Bleikammerbetrieb charakteristische Erscheinungen. Die an den Bleiteilen auftretenden Risse und Lecke aufzuspüren und auszubessern, ist ihre ausschließliche Beschäftigung; sie muß von

geschickten und sehr geübten Händen ausgeführt werden.¹⁾ Oft finden sich gelernte Schlosser unter den Bleilöttern. Gewöhnlich wird ein jüngerer Arbeiter von einem bewährten Bleilöter angelernt.

Da in dieser Arbeit überhaupt und im folgenden besonders häufig die Bezeichnung Apparat im Gegensatz zu Maschine gebraucht wird, sei hier der Versuch einer Präzision dieses Gegensatzes gestattet.

Schon bei dem Vergleich einer „einfachen Maschine“, z. B. eines Keils, mit einem „einfachen Apparat“ (beides im Sinne der Physik), z. B. einer Retorte, muß auffallen, daß mittels der Anwendung der ersteren eine mechanische Wirkung (die des Zerklüftens), eine Änderung der Form des Stoffes beabsichtigt wird, während in der letzteren eine Änderung der Zusammensetzung des Stoffes hervorgerufen werden soll. Derselbe Unterschied zeigt sich zwischen einer zusammengesetzten Maschine (etwa einer Fräsmaschine oder Dampfmaschine oder eines Webstuhls) und einem komplizierten Apparat (etwa einer Bleikammer oder einem Röstofen). Die Maschine gibt dem zu bearbeitenden Stoff eine neue Form (Fräsmaschine), vereint ihn auch wohl mit anderen (Webstuhl), im Endprodukt ist aber der Stoff in seiner ursprünglichen Zusammensetzung (oder besser „chemischen“ Zusammensetzung) erhalten. Anders beim Apparat (im technischen Sinn); hier erscheint als Endprodukt ein Stoff von ganz anderer Zusammensetzung, als sie das Anfangsprodukt (Luft + Schwefeldioxyd + Wasser + Salpeter = Schwefelsäure + Restgase) aufwies. Also als Hauptunterschied der von Physik (speziell Mechanik) zur Chemie: hier Änderung der Form oder des Aggregatzustandes, dort Änderung der Zusammensetzung des Stoffes. Natürlich sind Kombinationen von Apparat und Maschine möglich.²⁾ —

¹⁾ In kleineren Fabriken ist bisweilen der Bleilöter zugleich Kammermeister oder Kammerwärter.

²⁾ Z. B. ist der mechanische Röstofen solche Kombination: der Ofen selbst ist Apparat, die Ausnutzung seiner technischen Eigenschaften wird dadurch erreicht, daß mechanische Kraft und menschliche Aufsicht tätig sind.

Daneben gibt es noch weitere, weniger wichtige Unterschiede. Wenn z. B. gesagt wurde, daß mittels einer Maschine eine Formänderung, in einem Apparat eine Stoffänderung vorgenommen werden soll, so ist damit schon für die Maschine die aktivere Beteiligung am Resultat, und andererseits das passive Verhalten des Apparats gekennzeichnet. Deshalb wird der Apparat nie in dem Maße und in der Art wie die Maschine zu einer Verdrängung der Menschenarbeit führen; er wird die Erreichung des Endzweckes der Arbeit erleichtern, die unqualifizierte Handlangertätigkeit mindern; immer aber wird der Erfolg seiner Anwendung von dem ihn überwachenden Menschen abhängen. Mit dem Ebenerwähnten hängt der weitere Gegensatz zusammen, daß die zum Begriff der Arbeitsmaschine gehörige „Gleichmäßigkeit des Arbeitens“ und „Gleichförmigkeit der Produktion“ nicht eine notwendig auch dem Apparat zuzuschreibende Eigenschaft, sondern das Ergebnis der sorgfältigen Anwendung oder der guten Überwachung seitens des Menschen ist.

Die Tendenz, die Apparate aus dem Handbetrieb in automatischen überzuführen, scheint geeignet, in der althergebrachten Arbeitsweise einschneidende Veränderungen hervorzurufen. Sie zielt teils darauf hin, das Funktionieren einzelner Hilfsapparate vor dem Einfluß von Zufälligkeiten zu schützen, die weniger innerhalb der Sphäre persönlichen Einwirkens liegen. Dies ist der Fall bei der automatischen Säurehebung, der mechanischen Luftregulierung, den Ventilatoren und ähnlichen Verbesserungen der Hilfsapparate. — Zum Teil wird in bewußter Weise beabsichtigt, den eigentlichen Gang des betreffenden Teiles der Produktion dem persönlichen Verhalten der Arbeiter möglichst zu entziehen. Dies macht sich geltend bei der Automatisierung eines Hauptapparates, wie seit kurzem bei dem Aufkommen der mechanischen Röstöfen für Feinkies und Blende beobachtet werden kann. In einer Besprechung über Vorzüge und Nachteile der mechanischen Öfen schreibt z. B. Max Hasenclever (1905): „Überhaupt braucht man vom mechanischen Ofen keine Ersparnis zu verlangen, es genügt vielmehr vollkommen,

wenn derselbe über die mehr und mehr auftretenden Arbeiterschwierigkeiten hinweghilft.“

In jedem Fall, ob es sich um Hilfsapparate oder Hauptapparate handelt, tritt eine Verminderung des Aufwandes menschlicher Arbeitskraft ein. Dagegen kann nicht davon gesprochen werden, daß für den Arbeiter die Beschaffenheit der Arbeitsgelegenheit dadurch nachteilig beeinflußt würde. Die Bedienung eines automatisierten Hauptapparates, z. B. des mechanischen Röstofens, erfordert gegen die früherer Einrichtungen mindestens dasselbe Maß von Intelligenz, und sie ist gesundheitszuträglicher; die sich selbst regulierenden Nebenapparate sind als Arbeits erleichterung anzusehen, und sie gestatten, daß sich die frei werdende Arbeitskraft auf andere Teile konzentriert.

Die Umwandlung der Arbeit aus einer selbst angreifenden in eine beaufsichtigende, wie sie das Automatisieren der Apparate mit sich bringt, bedeutet auch in der Schwefelsäuretechnik nicht eine Minderung der Qualität, sondern der Quantität menschlicher Arbeitskraft, und auch das letztere nur relativ, da durch diese Erfindungen bei gleichbleibender Arbeitszahl die Produktion gesteigert zu werden pflegt. Es ist möglich, daß durch das Aufkommen automatisch arbeitender Apparate das Zahlenverhältnis zwischen den mit Haupt- und Nebenarbeiten Beschäftigten sich zu ungunsten der ersteren ändert. Wenn z. B. durch mechanische Öfen bei gleicher Kammerzahl größere Posten Röstgut verarbeitet werden — es sei an die produktiveren Tangentialkammern usw. erinnert — so heißt das, daß mehr Leute für Vorbereiten, Heranfahren, Fortschaffen des Kiesel, weniger für Bedienung der Öfen, eine gleiche Zahl für Kammern und Türme gebraucht werden. — Andererseits läßt sich ebenso verfolgen, daß die reine Handlangertätigkeit reduziert werden kann. In Neuanlagen ist heute meist elektrisch betriebene An- und Abfuhr eingeführt, die weit weniger Arbeitskräfte erfordert. Das Kiesbrechen wird mehr und mehr von der zunehmenden Feinkiesverwendung überflüssig gemacht.

Der ganze Bleikammerbetrieb wird direkt überwacht von

den „Meistern“, oft früheren Kammerwärtern. Sie haben die meist stündlichen Buchungen über Temperatur, Säurestand und -Stärke, die Gaszusammensetzung zu kontrollieren und, von dem Gang der Kammer aus urteilend, schließlich den gesamten Schwefelsäurebetrieb zu beaufsichtigen.

Die Meister unterstehen direkt dem Betriebsleiter, der jetzt wohl in allen deutschen Fabriken ein Chemiker ist.

Als interessanter Spezialfall, in dem sich eine Art Rangordnung des Personals einer Schwefelsäurefabrik durch Sichtung des Arbeitermaterials bildet, ist das Vorgehen in den Schwefelsäurewerken der Okerschen Hütten zu verzeichnen. In Oker werden die jüngeren Arbeiter von 18—24 Jahren, die sich melden, zunächst mit Neben- und Hilfsarbeiten — z. B. Verladen, Transportieren, Steinbrechen, Sieben — beschäftigt. Die älteren von ihnen werden je nach der Länge ihrer Dienstzeit im Betrieb zu Aushilfsschichten am Ofen herangezogen, bis sie schließlich, nach der Reihenfolge des Eintritts zum Ofenarbeiter aufrücken. Aus den Reihen der Ofenarbeiter werden dann die befähigsten, zuverlässigsten, besonnensten zur Wartung der Kammern und Türme ausgesucht.¹⁾ Aus der Zahl der Kammerwärter können darin wieder die tüchtigsten und intelligentesten als Meister hervorgehen, oder es werden hierzu Leute genommen, die auf der Klaustaler Bergakademie eine gute hüttenmännische Vorbildung genossen und außerdem alle Stadien des Prozesses praktisch kennen gelernt haben. In Oker steht an der Spitze des ganzen Personals ein Obermeister, der ehemals Meister war.

Bei der Art der Auslese, wie sie in Oker getroffen wird, muß zweierlei als Besonderheit in Betracht gezogen werden. Erstens macht in diesem Falle der metallurgische Teil, die Erzröstung in den Öfen, den Hauptbetrieb aus, während die

¹⁾ Die mehr als 60grädigen Säuren werden in Oker in ganz geringen Mengen und nur nach besonderem Bedarf hergestellt. In den letzten Jahren (von 1907 gerechnet) war der Konzentrationsapparat nur einige Wochen in Betrieb. Spezielle Konzentrationsarbeiter gibt es also in dem Okerschen Betriebe nicht.

Schwefelsäuredarstellung Nebenbetrieb ist. Daher finden sich an leitender Stelle Hüttenmänner, nicht Fachchemiker. Bei der außerordentlich eingehenden praktischen Ausbildung der Meister und Obermeister ist dies bei der Darstellung niedriggradiger Säure ohne Nachteil möglich. Ferner ist zu berücksichtigen, daß die Okersche Bevölkerung fast ausschließlich aus denen besteht, die zeit ihres Lebens in den Hüttenwerken ihren Unterhalt gewinnen, daß also der Hüttenleitung stets ein wenig fluktuierendes Arbeitermaterial fast ausschließlich zur Verfügung steht, aus dem sie jeweils die geeignetsten Kräfte aussuchen kann. Aber auch in anderen Fabriken trifft es sich des öfteren, daß der Kammerwärter früher Ofenarbeiter war.

Auch auf die Oberleitung des Schwefelsäurebetriebes übte der technische Fortschritt Einfluß. Früher einem praktisch gebildeten Werkmeister überlassen, wird sie heute in allen guten und prosperierenden Fabriken einem Chemiker übertragen. Der heutige geringe Preis des Produkts wirft nur bei äußerst sorgfältiger Überwachung jedes einzelnen Teiles des Produktionsprozesses und bei intensivster Nutzung der Apparate eine Rente ab. Einzelne Teile des Betriebes behält sich der Betriebsleiter bisweilen vor, so z. B. die Regulierung der Wasserdampfzufuhr, die Prüfung der Beschaffenheit der Turmsäuren, die meist im Fabriklaboratorium vorgenommen wird. Abgesehen von der technischen Oberaufsicht des Betriebs stehen dem Betriebsleiter noch die Analysen des Rohmaterials zu, nach denen das Durchsatzquantum der Öfen und die Salpeterzufuhr bestimmt und die Produktion nach Menge und Wert voraus berechnet werden. Bei Störungen im Betrieb muß bisweilen durch chemische Untersuchungen im Laboratorium nach der chemischen oder mechanischen Ursache geforscht werden. — Einen großen Teil der Arbeitskraft beanspruchen mehr verwaltungstechnische Angelegenheiten wie Preiskalkulationen auf betriebstechnischer Basis, Lohnfestsetzungen, Monatsabschlüsse:

Die technische Natur der einzelnen Verrichtungen übt ihren Einfluß auch auf die Stabilisierung der Arbeiter. Es liegt in ihr

die Tendenz, ein Fluktuieren der eigentlichen Schwefelsäurearbeiter möglichst einzuschränken und die Unternehmer zu veranlassen, die Arbeiter möglichst zu halten. Jeder Ofen¹⁾, jede Kiessorte muß ausprobiert werden, ehe der Betrieb in regelrechten Gang kommt. Die Verschiedenartigkeit der Konzentrationsapparate, die sorgfältige Behandlung des kostbaren oder leicht zerstörbaren Materials verlangt Gewöhnung. Vollends die Kammern bestärken diesen Zug zum Beharren. Jede Kammer ist wie ein Individuum mit völlig verschiedenen Eigenschaften, die von jedem neuen Wärter neu beobachtet werden müssen, ehe er ihren Gang beherrschen lernt. — Diese Schwefelsäurearbeiter bilden im allgemeinen den konservativen Arbeiterstamm der Fabrik, im Gegensatz zu den leicht wechselnden, unruhigeren Truppen der Hilfsarbeiter und Handlanger. Dienstalster von 30 Jahren²⁾ im selben Betriebe sind keine Seltenheit.

Die Hygiene des Bleikammerprozesses, soweit die technische Möglichkeit, nicht der eventuell anders gestaltete praktische Fall in Betracht kommt, rechtfertigen dieses Verhalten der Arbeiter. In hygienischer Hinsicht ist heute die Beschäftigung in gut geleiteter Schwefelsäurefabrikation als unschädlich zu bezeichnen.

Es ist zu unterscheiden zwischen akuten Gefahren und lästigen Begleiterscheinungen einzelner Verrichtungen.

Die Gefahren für die Gesundheit bestehen im Schwefelsäurebetrieb in der Einatmung größerer Mengen der schwefligen und salpetrigen Dämpfe.³⁾ Hier ist nun die Erfüllung aller wünschenswerten hygienischen Forderungen um so aussichtsreicher, als es

¹⁾ Nach einer Privatmitteilung (1907) dauert es 4—5 Tage, bis sich der neue Ofenarbeiter vollständig eingearbeitet hat. In dem speziellen Fall handelt es sich um spanischen Kies, Malétraöfen und Kiesrostbrenner.

²⁾ Privatauskunft 1907.

³⁾ Nach Albrecht, Handbuch der Gewerbehygiene besteht die Schädlichkeit dieser Gase in folgendem (cf. S. 103 ff. und 105 ff.):

Schwefeldioxyd wirkt eingeatmet giftig 1. weil sie sich in Schwefelsäure umsetzt und wie alle Mineralsäuren durch Temperaturerhöhung, Wasserentziehung und Eiweißumwandlung, je nach der Konzentration, die sie erreichen kann, außerordentlich zerstörend wirkt. 2. wirkt sie

im Interesse der Betriebsökonomie liegt, die möglichste Ausnutzung der Gase in den Apparaten und damit ihr völliges Fernhalten vom Arbeitsraum zu erstreben.

Der Übelstand des Ausstoßens von Gasen haftet den einzelnen Haupttypen der Öfen (Stückkiesbrenner, Malétra, mechanischer Ofen) in verschiedenem Maße an.

Die älteren Konstruktionen der Schwefelkiesröstöfen unterschieden sich anfangs nicht günstig von den alten Schwefelröstöfen. In beiden Fällen waren die Arbeiter beim Öffnen der Türen täglich mehrere Male den herausquellenden, atemraubenden Dämpfen von schwefliger Säure ausgesetzt. Jurisch berichtet¹⁾ über die Beschickung der früher in England üblichen Stückkiesöfen. Dort pflegten sich die Arbeiter vor der Einatmung der Dämpfe dadurch zu schützen, daß sie feuchte Wollappen zwischen die Zähne nahmen; die Feuchtigkeit säuerte sich natürlich an und wirkte zerstörend auf die Zähne; einige Arbeiter waren schon in jungen Jahren nicht mehr im Besitze derselben (z. B. ein junger Arbeiter von 22¹/₂ Jahren). Besonders nachteilig war es, wenn in englischen Fabriken in den Rostbrennern die Salpeterdämpfe aus Salpeter und Schwefelsäure in Töpfen entwickelt wurden. „Die Arbeit damit ist sehr mühsam und unvollkommen. Während des Entleerens und Füllens müssen die Türen weit offen bleiben, was noch schädlicher als bei den Kiesöfen ist. Die schweren Töpfe müssen mit großer Kraft und

teils reflektorisch, teils durch Ansäuerung und Zersetzung des Blutes. Durch die starke Reizung der Atemwege kann es zu Blutauswurf und auch schließlich zur Entzündung des Gewebes kommen (bei akuten Vergiftungsfällen also tödlicher Ausgang).

Nach Ogata und Lehmann ist ein Gehalt von $\frac{1}{200}$ — $\frac{1}{150}$ Schwefeldioxyd in der Luft als noch ertragbar anzunehmen.

Salpetersäure macht das Eiweiß gerinnen.

Salpetrige Säure bedingt Erweiterung der Gefäße und Lähmung des Zentralnervensystems. Es tritt gleichfalls bei starker Vergiftung der Tod ein.

¹⁾ Cf. Jurisch, Gefahren der Arbeiter in chemischen Fabriken. Berlin, 1895, S. 96.

Geschicklichkeit herausgezogen werden usw. Wenn der Zug nicht stark ist, so dringt soviel Gas heraus, daß man das ‚potting‘ weithin in der Nachbarschaft riechen kann.“¹⁾ — Seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts ist man bestrebt — oder besser durch den zur höchsten Betriebsökonomie drängenden Wettbewerb gezwungen — diesen Übelständen zu steuern. Das Ausströmen der schwefligen Säure aus den Stückkiesöfen wird durch besonders gut funktionierende Zugvorrichtungen an den Gaskanälen, größeren Querschnitt der Gaskanäle, kleinere oder besser schließende Arbeitstüren beseitigt. Wo sich aus besonderen örtlichen Gründen diese Unannehmlichkeiten nicht gänzlich beheben lassen, müssen Ventilatoren im Arbeitsgebäude für Lüfterneuerung sorgen und im Interesse der Arbeiterschaft die durch den Betrieb an sich erfordernten Apparate ergänzen. Etwas anders ist bei den Malétraöfen, bei denen sich durch die vielen Arbeitstüren ein Ausdunsten nie ganz vermeiden läßt. Darum ist es auch vom hygienischen Standpunkt begrüßenswert, wenn der mechanische Röstofen sich mehr einbürgerte. Neben seinen Schattenseiten hat er eben den unleugbaren Vorteil, daß hier das Durcharbeiten des Erzes durch die mechanisch bewegten Rührarme vor sich geht, dem Arbeiter also das Hin- und Herrücken von einer Etage zur andern abgenommen und er weniger den Schwefeldämpfen ausgesetzt wird. Die Türen werden hier nur zum Beobachten des Rührwerks und zur Vornahme von Reparaturen geöffnet; da sich der Gasstrom gleichmäßiger bewegt als bei anderen Öfen, dringt weniger nach außen.

Das Ausziehen der Abbrände ist stets mit Staub-, Qualm- und Gasentwicklung verbunden und deshalb eine unbeliebte Arbeit.

Die Salpetersäure wird, wo man sie im Betriebe selbst herstellt, in einem eigenen Salpeterofen bereitet. Die neuesten Versuche bringen sogar den in kaltem Wasser gelösten Chilisalpeter zusammen mit dem fein verteilten Wasser durch Streudüsen in

¹⁾ Lunge, 3. Aufl., I., S. 448. — Heute noch in Oker üblich (!).

die Kammern. Nach dieser Methode fällt jegliche Salpetersäurebereitung fort.

An den normalen gasdichten Kammern werden sich Belästigungen durch Gase selten ergeben, seit dem Beginn des 19. Jahrhunderts der kontinuierlich arbeitende Betrieb sich einführte.¹⁾

Bei den Säurebehältern auf den Türmen lassen sich wohl störende Gase wahrnehmen. Dieser Übelstand läßt sich aber durch gute Ventilation mildern, und die Gase dringen von der Turmhöhe nicht in den allgemeinen Arbeitsraum; die reguläre Beschäftigungsdauer bei den Reservoirien ist nur eine kurze, von längeren Pausen unterbrochene.

Dagegen führen die hin und wieder nötig werdenden Reinigungsarbeiten der Türme und Kammern Gefahren für das Leben der Arbeiter mit sich. Der schlammige Bodensatz der Kammern und die Füllungsstücke der Türme strömen bei diesen aufrührenden Arbeiten bisweilen unvorhergesehenerweise nitrose Dämpfe aus, deren Einatmen den Tod der Arbeiter herbeiführen kann. Diese Reinigungen werden deshalb unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln vorgenommen. Amtliche Vorschriften sind nur für die Turmreinigung von der Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie über das „Ausräumen von Glover- und Gay-Lussac-Türmen“ 1893²⁾ und 1897 erlassen worden.

Auch bei der wichtigen Arbeit des Bleilötens ist es der

¹⁾ Demachy schreibt im „Laborant im Großen“, Leipzig 1784, über die interimistisch arbeitende Bleikammeranlage: „Ungeachtet aller Vorsicht dampfen immer genug schweflichte Dämpfe aus, um bei der Arbeit im Großen ein geräumliches Laboratorium zu erheischen, das wohl geöffnet und an einem sehr gelegenen Platz sei.“ Diese Bleikammern waren damals ein Fortschritt gegen die ältere Methode des Arbeitens mit großen Glasballons. Sie wurden bei jeder Beschickung des in ihrem Innern entzündeten Schwefel-Salpetergemisches geöffnet. Ein Ausstoßen der Dämpfe war hier also Regel. Heute bei der kontinuierlichen Anlage ist ein Gasausströmen Ausnahmefall bei Leckwerden der Kammer.

²⁾ Abgedruckt in der „Chemischen Industrie“ 1893, S. 461 und 1897, S. 865.

fortschreitenden Technik zu danken, daß eine ihrer Gefahren geschwunden ist. Der zum Löten nötige Wasserstoff wurde früher im Betriebe selbst entwickelt und zwar aus Zink und verdünnter Schwefelsäure. Aus Fahrlässigkeit nahmen hierzu die Lötter bisweilen rohe arsenhaltige Schwefelsäure; es entwickelten sich giftige Arsen-Wasserstoffverbindungen, die leicht eine akute Vergiftung oder den Tod herbeiführten. Heute lassen vorgeschrittene Betriebe reinen komprimierten Wasserstoff kommen und für die Bleilötarbeiten verwenden.

Neben die eben geschilderten Möglichkeiten der akuten gesundheitlichen Schädigung durch Giftstoffe (Schwefeldioxyd und Salpeterverbindungen, Blei und Arsenwasserstoff) treten die Einwirkungen durch lästige Begleiterscheinungen der Arbeiten und ihre Folgen. Dies sind im Schwefelsäurebetrieb: Hitze, Staub, umherspritzende Säure.

Staub und Hitze machen sich namentlich an den Öfen stark bemerkbar, so daß den Arbeitern, um sie bei der Arbeit zu halten, im Sommer vielfach Vergütungen gezahlt werden müssen. Es bestehen hier wieder erhebliche Unterschiede für die einzelnen Ofenarten. Allgemein wird das Beschicken der handbetriebenen Öfen von den Arbeitern als außerordentlich anstrengend und kraftefordernd bezeichnet, als „schlimmste“ Arbeit im ganzen Säurebetrieb. Der Stückkiesofen ist hier dem Malétra entschieden vorzuziehen; der letztere verarbeitet staubförmiges Material und die ihn bedienenden Arbeiter leiden naturgemäß unter der Staubentwicklung. Eine wesentliche Besserung zeigen, wenigstens soweit die Körperanstrengung in Frage kommt, die sich immer weiter verbreitenden mechanischen Röstöfen; freilich bleibt die Staubentwicklung bei diesem Verarbeiter staubförmigen Materials bestehen.

Das Kiesbrechen und der Transport des Materials ist eine stark stäubende Beschäftigung und dies wohl der Grund, warum sie bisweilen eine relativ hohe Entlohnung findet.¹⁾

¹⁾ Cf. Kapitel 1, des Abschnitt IV, Arbeitslohn.

Die Kammerwärter, Säuredrücker, Konzentrationsarbeiter haben unter Hitze und Staub nicht zu leiden. Die von Bleikammern und Konzentrationsapparaten etwa ausströmende Wärme ist nicht besonders lästig, da hier die Tätigkeit ja wesentlich eine beaufsichtigende ist. Dagegen können Beschädigungen durch umherspritzende Säuren vorkommen die aber entweder zufällige sind, oder sich bei vorsichtiger und sorgsamer Oberleitung vermeiden lassen.

Durch Verwaltungsmaßregeln können gleichfalls Schädigungen der Gesundheit verursacht werden. So z. B. kommt der Fall vor, daß der Ofenarbeiter selbst das Röstgut anzufahren und die Abbrände abzufahren hat. Er kommt dann mehrmals am Tage aus der Hitze in eine kältere Luft; diese Temperaturdifferenz ist namentlich im Winter groß. Die rheumatischen Erscheinungen, über die mehrere Ofenarbeiter klagten, sind auf diese rein verwaltungstechnische Anordnung zurückzuführen.

Einen genauen statistischen Einblick in die gewerblichen Erkrankungen der Schwefelsäurearbeiter und einer Reihe anderer Arbeitergruppen gewähren die Tabellen¹⁾ von Gewerberat Leymann, Wiesbaden. Sie sind aufgestellt nach den Krankenkassenaufzeichnungen eines chemischen Riesenbetriebes. Die im Anhang wiedergegebene Tabelle zeigt bei den Schwefelsäurearbeitern im Verhältnis zu denen der Vergleichsgruppen nur auffallende Ziffern für die Erkrankungen der Respirations-, Digestionsorgane und durch Verbrennungen. Die Erkrankungen der ersteren Art sind auf das Einatmen von schwefligen und Schwefelsäuredämpfen, andererseits Staub zurückzuführen. Die der zweiten Art hängen damit zusammen, daß die Arbeiter an ihren heißen Apparaten, also in erster Linie den Öfen, stark an Durst leiden und dann kalte Getränke in den nüchternen, warmen Magen aufnehmen. Die Verbrennungen sind hauptsächlich durch das Hantieren mit den Säuren veranlaßt.

¹⁾ Aus seinem Aufsatz: Erkrankungsverhältnisse in einigen chemischen Betrieben, Ztschr. Concordia, 1906, Nr. 7, 8 und 9.

Der Vergleich mit den in der Tabelle VI des Anhangs angeführten Gruppen A, B, C, sämtlich nicht-chemischen Arbeitern, gestaltet sich kaum zum Nachteil für die Schwefelsäureindustrie. Die verhältnismäßig günstige hygienische Gestaltung der Schwefelsäureindustrie wird besonders ersichtlich aus der folgenden Nebeneinanderstellung mehrerer Gruppen der betreffenden Fabrik.

Vergleichende Tabelle für die Zahl der Krankentage¹⁾ für verschiedene Betriebe eines Werkes.

Es kamen auf den Arbeiter im Jahr (vom 1. Juli bis 30. Juni.)

Im Betrieb	Krankheitstage				Durchschnitt 1881-1904
	1900-01	1901-02	1902-03	1903-04	
1. Schwefelsäure . .	10,7	7,5	11,7	11,1	9,9
2. Verlager, Tagelöhner usw.	10,9	8,6	8,6	7,2	9,6
3. Schreiner, Zimmerleute usw.	13,7	12,5	17,5	8,9	9,2
4. Schlosser, Schmiede, Heizer, Bleilöter .	9,4	11,0	9,3	8,2	8,5
5. Maurer und Grundarbeiter	10,3	15,7	8,8	6,6	9,1
6. Chromatfabrikation .	23,6	8,0	15,4	19,9	17,2
7. Anilin	31,2	8,0	12,1	9,4	13,8

Es ist bereits angedeutet worden, daß die Arbeitsbeschaffenheit in hohem Maße von örtlichen Bedingungen beeinflußt wird. Bei der Beurteilung der Wirkungen einer Technik auf die in ihr Arbeitenden muß stets unterschieden werden zwischen dem der Technik Eigentümlichen und dem der speziellen praktischen Anwendung Anhaftenden. — Wenn z. B. in einer Bleikammer-

¹⁾ Zusammengestellt nach den eben zitierten Tabellen von Leymann. Da die einzelnen Jahre bedeutende Schwankungen in der Zahl der Fälle zeigen, sind die Ziffern für die Jahre 1900—1904 eingefügt neben dem Gesamtdurchschnitt von 1881—1904.

fabrik¹⁾ die Bleikammer statt mit Blei (wie es die Technik verlangt), mit Lehm oder Asbest geflickt wird, so daß Säure ausfließt und Dämpfe den Raum erfüllen, so würde es offenbar unrichtig sein, über Schäden zu klagen, die mit der chemischen Technik zusammenhängen, und die gesamte Industrie als gefährlich und gesundheitsschädlich zu bezeichnen. Hier sind ganz andere Faktoren ausschlaggebend, und die Verbrennungen und Erkrankungen der Respirationsorgane sind in solchem Fall auf das Konto zu ausgiebig seitens der Verwaltung geübter Sparsamkeit zu setzen. — Auch bei anderen Klagen, z. B. über schlechte Luft im Arbeitsraum, ist oft die Ursache nicht der Technik zur Last zu legen. Kleinere Fabriken z. B., die sehr im Existenzkampf stehen, erachten unklugerweise bisweilen die Ausgabe für einen Ventilator im Arbeitsraum für überflüssig. Die Folgen sind Arbeitermangel und höhere Löhne.

Ein Mittel, um die Praxis dem Hochstande der Technik anzupassen, ist, neben einer starken Arbeiterorganisation, vor allem die Erschaffung einer Fachgewerbeinspektion für die Haupttypen der chemischen Fabriken, wie sie England in seiner Alkaliinspektion besitzt. Bei der heutigen Einrichtung der Gewerbeinspektion für alle Arten von Betrieben, chemischen, mechanischen und manuellen, ist es kaum möglich, für den Inspizierenden gerade in einer Chemischen Industrie, deren Eigenheiten nicht so offen zutage liegen, zu beurteilen, welche Übel wirklich innerhalb technischer Notwendigkeit liegen.²⁾ Ein weiteres Erfordernis wäre dann freilich, daß der Beamte möglichst nur unangemeldet die Fabriken besichtigt und die vorhergehende Anmeldung seines Besuches eine Ausnahme ist. Außerdem müßte darauf gehalten werden, daß die Arbeiter ihre Beschwerden in den angesetzten Sprechstunden der Beamten wirklich anbringen. — Erst wenn

¹⁾ Die Beispiele bezieht sich auf zwei Fälle der Praxis.

²⁾ Bei genauer technischer Einsicht würde, um bei dem angezogenen Beispiel zu bleiben, dem Beamten aufgefallen sein, daß die Kammer mit Lehm statt mit Blei verschmiert war usw.

diesen Bedingungen genügt ist, kann die Inspektion eine wirk-
same und wirkliche sein. Die Industrie hätte von dieser Ver-
schärfung nur Vorteil, denn es könnte so erreicht werden, daß
eine Arbeit, die Intelligenz, Sorgfalt, Seßhaftigkeit verlangt, auch
in der entsprechenden Weise von geeigneten Arbeitern vor-
genommen wird.

Die Arbeitsgelegenheit in der Schwefelsäureindustrie vom
Standpunkt des technisch Möglichen, ist heute mit keinen beson-
deren Gefahren für die Gesundheit des Arbeiters verknüpft. Schon
die von Leymann gegebenen Zahlen der Verbrennungen und Er-
krankungen der Respirationsorgane erscheinen, verglichen mit
vielen Mitteilungen von Sachverständigen als etwas hoch.¹⁾ Nach
eigenen Beobachtungen waren unter den Ofen-, Kammer-, Kon-
zentrationsarbeitern Männer der höheren Altersstufen, die rüstig
ihre Arbeit verrichteten. Unter den Arbeitern, die zur Mittags-
pause aus den Toren eines chemischen Riesenbetriebs strömen,
fallen die Säurearbeiter günstig auf. Im persönlichen Verkehr
erscheinen sie als intelligente, ordentliche Leute.

Von der Art der Arbeit in einer Schwefelsäurefabrik läßt
sich zusammenfassend sagen: Der eigentliche Betrieb (Öfen, Türme,
Kammern, Konzentration) verlangt keinerlei fachgelernte Arbeit,
dagegen werden durchweg angelernte und langgeübte Arbeiter
gebraucht, deren Beschäftigung größtenteils als qualifizierte be-
zeichnet werden muß.²⁾

¹⁾ Die Leymannschen Tabellen sind das einzige vorliegende statistische
Material.

²⁾ Diese Arbeiter der großen Masse der ungelernten Arbeiter gleich-
zustellen, ist nicht angängig. Sie gehören vielmehr einer Gruppe von
Arbeitern an, die man nach der Art der Vorbildung als angelernte
Arbeiter bezeichnen kann. Die Anlernung nimmt kürzere oder längere
Zeit in Anspruch; beansprucht sie eine minimale Zeitdauer, so ist das
Niveau des ungelernten Arbeiters nicht überschritten; ist die Anlernung
eine lang andauernde, wie zum Beispiel bei den Kontaktarbeitern, so ist
eine der Fachbildung vergleichbare Ausbildung erreicht. Eine scharfe
Abgrenzung dieser Gruppe von ungelernten Arbeitern und den gelernten

Mit steigender Intensität des Betriebs werden die Ansprüche an die Arbeitsleistung intellektuell größere, während die zunehmende Automatisierung der Apparate hauptsächlich Arbeits-erleichterung veranlaßt. Was die Leitung anbetrifft, so wird stets Aufsicht und intelligente Betriebsführung zunehmen, je intensiver der Kammerbetrieb ist. Mit dem technischen Fortschritt ist der hygienische eng verknüpft, so daß die Schwefelsäurefabrikation, von vereinzeltten Fällen der Praxis abgesehen, zu den gesündesten Zweigen der chemischen Industrie gehört.

Arbeitern ist allerdings nicht möglich. Mit zunehmender Industrialisierung nimmt vermutlich die Gruppe der angelernten Arbeiter zu auf Kosten der beiden anderen Gruppen.
